

# Virtuelle, Mikroplant-gestützte Prozessentwicklung am Beispiel eines Mikro-Dampfreformers

Virtual, microplant supported process design of a micro steam reformer

Zur Erlangung des akademischen Grades Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)

genehmigte Dissertation von Timur Johann Kazdal aus Wiesbaden

Tag der Einreichung: 12.07.2018, Tag der Prüfung: 18.12.2018

Darmstadt — D 17

1. Gutachten: Prof. Dr-Ing. Manfred J. Hampe

2. Gutachten: Prof. Dr.-Ing. Stephan Kabelac



TECHNISCHE  
UNIVERSITÄT  
DARMSTADT

Thermische Verfahrenstechnik  
Maschinenbau

Virtuelle, Mikroplant-gestützte Prozessentwicklung am Beispiel eines Mikro-Dampfreformers  
Virtual, microplant supported process design of a micro steam reformer

Genehmigte Dissertation von Timur Johann Kazdal aus Wiesbaden

1. Gutachten: Prof. Dr.-Ing. Manfred J. Hampe
2. Gutachten: Prof. Dr.-Ing. Stephan Kabelac

Tag der Einreichung: 12.07.2018

Tag der Prüfung: 18.12.2018

Darmstadt — Technische Universität Darmstadt  
Jahr der Veröffentlichung auf TUpriints: 2019

URN: urn:nbn:de:tuda-tuprints-96919  
Veröffentlicht unter CC BY-SA 4.0 International  
<https://creativecommons.org/licenses/>



---

# Erklärung zur Dissertation

Hiermit versichere ich, die vorliegende Dissertation ohne Hilfe Dritter nur mit den angegebenen Quellen und Hilfsmitteln angefertigt zu haben. Alle Stellen, die aus Quellen entnommen wurden, sind als solche kenntlich gemacht. Diese Arbeit hat in gleicher oder ähnlicher Form noch keiner Prüfungsbehörde vorgelegen.

Darmstadt, den 12.07.2018

---

(Timur Johann Kazdal)

---



---

## Zusammenfassung

---

Die virtuelle Prozessentwicklung ist eine simulationsgestützte Auslegungsmethodik. Sie basiert auf Mehr-Skalen-Simulationen. So wird der Prozess als Ganzes, sowie der einzelne Apparat im Detail konstruiert, modelliert und berechnet. Durch die Wechselwirkung der beiden Ebene steigt das Prozessverständnis und Rückkopplungseffekte können frühzeitig erkannt werden.

In dieser Arbeit wird die virtuelle Verfahrensentwicklung angewendet, um eine dezentrale, hocheffiziente Kleinst-Kraft-Wärme-Kopplungsanlage zu projektieren. Die Motivation liegt in der Reduktion des Kohlenstoff-Fußabdruckes durch bedarfsgerechte Stromproduktion mit maximierter Brennstoffausnutzung durch den Einsatz effizienter Energiewandlungstechnologie, sowie der Nutzung der Abwärme zur anteiligen Deckung des Heizbedarfs.

Auf der Funktionsebene werden zunächst notwendige Operationen identifiziert, um Methan über eine Brennstoffzelle in elektrische Energie zu wandeln. Hierauf aufbauend werden auf der Prozessebene unterschiedliche Varianten der Anlage konzipiert und modelliert. Für jede Prozessvariante werden Verfahrensfließbild und Wärmeübertragernetzwerk erstellt und eine Exergie-Analyse durchgeführt. Die Ergebnisse der Prozessebene werden als Exergie-Sankey-Diagramme dargestellt. Sensitivitätsanalysen werden unterstützend eingesetzt, um den Einfluss von Prozessparametern auf den gesamt-exergetischen Wirkungsgrad zu untersuchen.

Schließlich liefert die Prozesssimulation auch das Anforderungsprofil der einzelnen Prozessschritte und somit die Grundlage der Apparate-Dimensionierung. Auf der Bauartebene werden räumlich und zeitlich aufgelöste Simulationen der chemischen Reaktionen in durchströmten Mikroreaktoren erstellt. Von besonderem Interesse ist dabei der Wärmeübergang von einer exothermen Reaktion als Wärmequelle auf eine endotherme Reaktion als Senke. Verbesserungen im Vergleich zu konventionellen Mikroreaktoren im Platten-Design wurden durch eine Mikro-Rohrbündel-Lösung erreicht. Diese sorgt für einen gleichmäßigen radialen Wärmedurchgang und schränkt dabei gleichzeitig den axialen Wärmeverlust ein. Wie bei konventionellen Mikroreaktoren wird auch hier der geringe Wirksamkeitsfaktor des Katalysators deutlich gesteigert. Bei der in dieser Arbeit entwickelten Lösung wird allerdings viel weniger Reaktormaterial eingesetzt. Durch die geringe (thermische) Masse werden nicht nur Regelbarkeit und Kaltstartverhalten verbessert, sondern auch die Materialkosten gesenkt.

Auf der Prozess- sowie der Bauartebene wurden mehrere Verbesserungspotentiale identifiziert und patentrechtlich geschützt. So wurden beispielsweise rekuperative Hochtemperatur-Wärmeübertrager in die Mikroreaktorstruktur integriert.

Um die strömungsdynamischen Simulationen zu validieren, wird ein Versuchsaufbau konstruiert und gefertigt. Dieser besteht aus einem Ein-Kanal-Mikroreaktor, dessen Katalysator-Beschichtung leicht zu wechseln ist (Mikroplant). Die Oxidation von Methan und Wasserstoff, sowie die Reformierung von Methan wird an Edelmetallen, wie Platin und Palladium, und Nickel untersucht und die Machbarkeit so prinzipiell gezeigt.

Erste Prototypen wurden durch selektives Laserschmelzen gefertigt und eine Kostenschätzung erstellt.

---



---

## Inhaltsverzeichnis

---

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1	Motivation . . . . .	1
1.2	Problemstellung . . . . .	4
1.3	Aufbau der Arbeit . . . . .	5
<b>2</b>	<b>Grundlagen</b>	<b>6</b>
2.1	Thermodynamik . . . . .	6
2.1.1	Gibbssche Fundamentalgleichung und Freie Enthalpie . . . . .	6
2.1.2	Reaktionsgleichgewicht und Reaktionsrate . . . . .	8
2.1.3	Energie und Exergie . . . . .	15
	Umgebungsmodell . . . . .	19
	Thermische Exergie und der Wirkungsgrad einer Wärmekraftmaschine . . . . .	26
	Chemische Exergie und der Wirkungsgrad einer Brennstoffzelle . . . . .	27
	Vergleich des exergetischen Wirkungsgrades einer Brennstoffzelle mit dem eines konventionellen Kraftwerkes . . . . .	27
2.2	Die Brennstoffzelle als Energiewandler . . . . .	30
2.2.1	Funktionsprinzip einer Brennstoffzelle . . . . .	31
2.2.2	Kohlenstoffmonoxidvergiftung . . . . .	33
2.3	Wasserstoff . . . . .	34
2.4	Reformierung von Kohlenwasserstoffen . . . . .	37
2.4.1	Dampfreformierung . . . . .	41
2.4.2	Katalytische Partielle Oxidation . . . . .	47
2.4.3	Oxidative Dampfreformierung (Autotherme Reformierung) . . . . .	49
2.4.4	Vergleich der Reformierungsverfahren . . . . .	53
2.4.5	Wassergas-Shift-Reaktion . . . . .	54
2.4.6	Feinreinigung . . . . .	57
	Methanisierung . . . . .	57
	Selektive Oxidation . . . . .	58
2.5	Totaloxidation . . . . .	60
	Katalytische Totaloxidation . . . . .	61
	NO <sub>x</sub> -Bildung . . . . .	63
2.6	Verbesserungsbedarf und Mikroreaktionstechnik . . . . .	64
<b>3</b>	<b>Modellierung eines Kleinst-Kraft-Wärme-Kopplungs-Kraftwerks auf Prozessebene</b>	
	<b>Thermodynamische Analyse</b>	<b>67</b>
3.1	Methodisches Vorgehen . . . . .	69
3.2	Grundfließbilder der Prozessvarianten . . . . .	70
3.3	Modellierung der Prozesseinheiten . . . . .	72
3.3.1	Generelle Annahmen . . . . .	72

3.3.2	Verdampfer . . . . .	72
3.3.3	Methan-Wasserdampfpreformer . . . . .	72
3.3.4	Wassergas-Shift-Stufe . . . . .	73
3.3.5	Mitteltemperatur- und Niedrigtemperatur-Brennstoffzelle . . . . .	74
3.3.6	Katalytischer Brenner . . . . .	75
	Flammenbrenner . . . . .	76
3.3.7	Kondensator . . . . .	76
3.3.8	Oxidative Dampfreformierung . . . . .	77
3.3.9	Selektive Oxidation . . . . .	77
3.4	Methan-Dampfreformierung mit Mitteltemperatur-Brennstoffzelle . . . . .	79
3.4.1	Prozessbeschreibung . . . . .	79
	Basisszenario . . . . .	81
3.4.2	Wärmeintegration und Wärmeübertragernetz . . . . .	82
3.4.3	Exergieanalyse . . . . .	84
3.4.4	Sensitivitätsanalysen . . . . .	86
	S/C-Verhältnis . . . . .	86
	Reformierungstemperatur . . . . .	88
	Wirkungsgrad der Brennstoffzelle . . . . .	89
3.5	Methan-Dampfreformierung mit Niedrigtemperatur-Brennstoffzelle . . . . .	92
3.5.1	Prozessbeschreibung . . . . .	92
	Basisszenario . . . . .	93
3.5.2	Wärmeintegration und Wärmeübertragernetz . . . . .	93
3.5.3	Exergieanalyse . . . . .	97
3.6	Oxidative Dampfreformierung mit Mitteltemperatur-Brennstoffzelle . . . . .	100
3.6.1	Prozessbeschreibung . . . . .	100
	Basisszenario . . . . .	101
3.6.2	Wärmeintegration und Wärmeübertragernetz . . . . .	103
3.6.3	Exergieanalyse . . . . .	105
3.7	Vergleich der Brenngasaufbereitungsverfahren . . . . .	108
	Oxidative Dampfreformierung mit Niedrigtemperatur-Brennstoffzelle . . . . .	110
	Partielle Katalytische Oxidation . . . . .	110
	Kommerziell am Markt verfügbare Technologien . . . . .	111
3.8	Kritik am Exergiebegriff . . . . .	112

## 4 Modellierung und numerische Simulation chemischer Reaktionen in einem durchströmten Mikroreaktor 114

4.1	Bilanzgleichungen . . . . .	114
4.1.1	Gesamtmassen- und Impulsbilanz . . . . .	115
4.1.2	Komponentenbilanz . . . . .	116
4.1.3	Energieerhaltung . . . . .	119

4.2	Mikro-Methan-Dampfreformer . . . . .	121
4.2.1	Konzeptionelles Design . . . . .	121
4.2.2	Geometrie & Berechnungsdomänen . . . . .	122
4.2.3	Ergebnisse . . . . .	124
	Stoffmengenverteilung . . . . .	124
	Temperaturverteilung . . . . .	124
	Umsatz . . . . .	127
4.3	Erweiterter Mikroreaktor . . . . .	130
4.3.1	Konzeptionelles Design . . . . .	130
4.3.2	Geometrie & Berechnungsdomäne . . . . .	131
4.3.3	Ergebnisse . . . . .	133
	Temperaturverteilung . . . . .	133
	Stoffmengenverteilung . . . . .	133
4.3.4	Zusammenfassung Mikroreaktor . . . . .	136
4.4	Mikrokanal Versuchsstand . . . . .	137
4.4.1	Konzeptionelles Design . . . . .	137
4.4.2	Geometrie & Berechnungsdomäne . . . . .	138
4.4.3	Ergebnisse . . . . .	141
	CaTOx . . . . .	142
	Laminare Strömung . . . . .	142
	SMR . . . . .	144
<b>5</b>	<b>Mikrokanal-Versuchsstand</b>	<b>146</b>
5.1	Aufbau des Versuchsstandes . . . . .	146
5.2	Fertigung des Reaktors . . . . .	147
5.3	Messdatenerfassung & Konditionierung . . . . .	149
5.4	Katalysatorsynthese . . . . .	151
	Vorbehandlung . . . . .	151
	Aluminiumoxid-Trägerschicht . . . . .	152
	Imprägnierung . . . . .	153
5.5	Ergebnisse . . . . .	155
5.5.1	Aluminiumoxid-Trägerschicht . . . . .	155
5.5.2	Validierung des Mikrokanal-Reaktors im Heizbetrieb . . . . .	156
5.5.3	Katalytische Oxidation von Wasserstoff . . . . .	158
5.5.4	Katalytische Oxidation von Methan . . . . .	159
5.5.5	Katalytische Oxidation eines Wasserstoff-Methan-Gemisches . . . . .	161
5.5.6	Wasserdampfreformierung von Methan . . . . .	163
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>165</b>
	<b>Ausblick</b>	<b>168</b>

---

<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>169</b>
<b>Anhang</b>	<b>193</b>
A    Verschiedenes . . . . .	193
A.1    Abschätzung der hydrodynamischen Einlauflänge . . . . .	196
A.2    Einfluss der Änderung der Temperatur eines Stoffstromes auf den Exergieinhalt . .	196
A.3    Berechnung der Transporteigenschaften idealer Gase . . . . .	197
Transporteigenschaften . . . . .	197
Mischungen . . . . .	197
A.4    Mikro-Wärmeübertrager (weitere Reaktor Designs) . . . . .	199
B    Aspen Plus® Fließbilder . . . . .	200
C    Stoffstromlisten . . . . .	203
<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>210</b>
<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>214</b>
<b>Liste der Reaktionen</b>	<b>216</b>
<b>Abkürzungsverzeichnis</b>	<b>217</b>



---

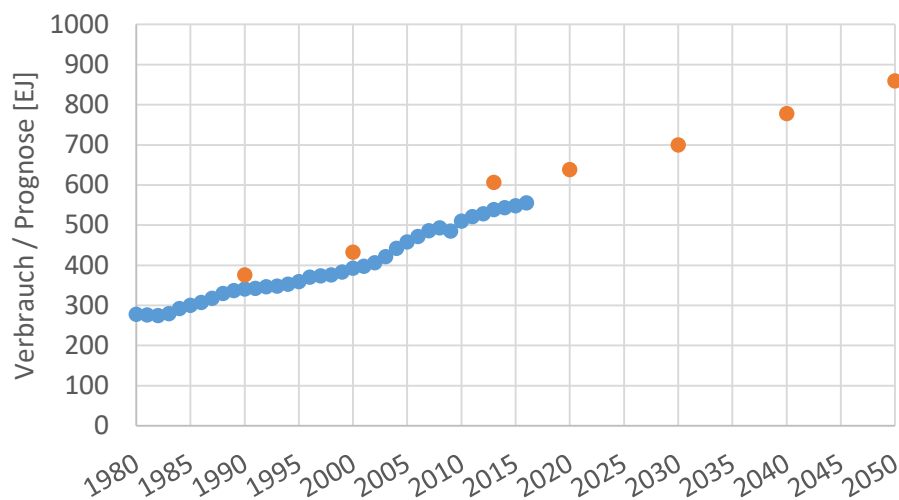
## 1 Einleitung

---

### 1.1 Motivation

---

Der weltweite Energieverbrauch steigt mit der zunehmenden Weltbevölkerung kontinuierlich an. Mit der Entwicklung von sogenannten Schwellen- und Entwicklungsländern zu Industrienationen werden einwohnerreiche Länder ihren Lebensstandard und damit einhergehend ihren Energieverbrauch im Vergleich zu den ehemaligen und schon ‘entwickelten’ Industrienationen überproportional steigern. In Abbildung 1.1 wird der weltweite Primärenergieverbrauch bis ins Jahr 2016 und die Prognose bis

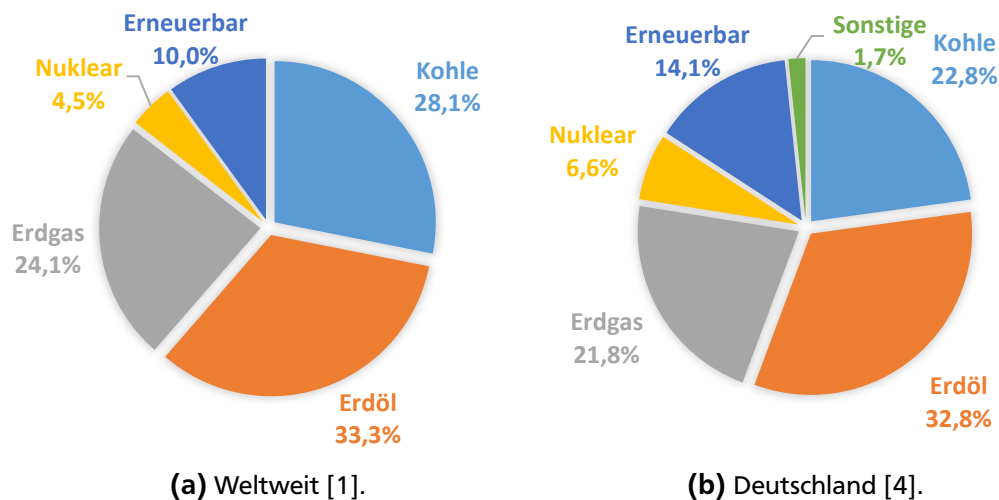


**Abbildung 1.1:** Weltweiter Primärenergieverbrauch 1980 bis 2016 [1] (blau) und Prognose bis 2050 [2] (orange).

2050 dargestellt. Schon jetzt haben China und Indien am Weltprimärenergieverbrauch einen Anteil von 28,5 % [1]. Der Bedarf der wachsenden Weltbevölkerung und des zunehmenden Industrialisierungsgrades wird hauptsächlich durch konventionelle, fossile Energieträger gedeckt[3]. Abbildung 1.2a zeigt den weltweiten Primärenergieverbrauch, aufgeschlüsselt nach Energieträgern. In Deutschland zeigt die von der Bundesregierung eingeleitete Energiewende erste Wirkungen. Dennoch erkennt man im nationalen Primärenergieverbrauchsmix, aufgetragen in Abbildung 1.2b, eindeutige Parallelen zum weltweiten Primärenergieverbrauch. Es wird deutlich, dass die aktuelle Energiewirtschaft, global wie national, fast ausschließlich auf der Nutzung fossiler Brennstoffe, wie Kohle, Erdöl und Erdgas, beruht und damit stark kohlenstofflastig ist.

Kohlenstoffdioxid, welches bei der Nutzung fossiler Energieträger als Reaktionsprodukt entsteht, ist ein Treibhausgas und klimaschädlich [5]. Die aus dem anthropogenen Treibhauseffekt resultierende Erwärmung des Klimas hat nicht abschätzbare Folgen für die Umwelt und die Gesellschaft. Die Bundesregierung erkennt diese Verantwortung an und hat sich verpflichtet, den Ausstoß von Treibhausgasen zu reduzieren [6, 7]. Hierfür wurde ein Klimaschutzplan entwickelt, der folgende Ziele definiert [8, 9]:

- Treibhausgasemissionen reduzieren,
- erneuerbare Energien ausbauen,



**Abbildung 1.2:** Primärenergieverbrauch nach Energieträger im Jahr 2016.

- Primärenergie- und Stromverbrauch senken.

Die im Energiepaket beschlossenen Maßnahmen haben dabei zwei Haupthandlungsfelder: Energiewende und Energieeffizienz. Sieht die Energiewende die Nutzung klimaneutraler, erneuerbarer Energien wie beispielsweise Solarenergie und Windkraft vor, so zielt die Steigerung der Energieeffizienz auf eine bessere Ausnutzung der Primärenergie ab. Neben der offensichtlichen Wirkungsgradsteigerung durch effektivere Energiewandler stellt beispielsweise auch die Nutzung des Energieinhaltes der Abwärme eines Kraftwerkes zur Wärmebereitstellung, also die Kraft-Wärme-Kopplung, eine Steigerung der Energieeffizienz dar. In diesem Umfeld können generelle Handlungsempfehlungen nicht gegeben werden, sondern es müssen individuelle, den aktuellen, lokalen Begebenheiten entsprechende Lösungen generiert werden. Dabei spielt vor allem die Sektorkopplung eine entscheidende Rolle. Hierunter versteht man die gekoppelte Optimierung der drei Sektoren der Energiewirtschaft: Elektrizität, Wärmeversorgung und Verkehr. Die dabei offensichtliche Lösung, alle Sektoren mit Strom aus erneuerbaren Energien zu bedienen, stellt allerdings nur die langfristige Lösung dar. Noch befindet sich die Energiewende am Anfang.

Die größte Herausforderung der erneuerbaren Energien ist ihre volatile Verfügbarkeit. Durch die notwendige Absicherung der Stromversorgung durch konventionelle Kraftwerke kommt es zu Produktionsüberschüssen, deren extremer Exkurs schon zu negativen Preisen an der Strombörse geführt hat [10]. Durch den weiteren Ausbau erneuerbarer Energien und dem damit verbundenen Abbau konventioneller Kraftwerke, wie es der Klimaschutzplan vorsieht, werden sich die Szenarien Überproduktion und Mangel verschärfen und häufen. Unter den möglichen Optionen zur Lösung dieses Verteilungsproblems sind Energiespeicher eine erfolgversprechende Variante. Die zu speichernde Energiemenge ist dabei allerdings enorm. Der Strombedarf in Deutschland betrug 2017 im Schnitt pro Tag 1,5 TWh [11]. Um den Strombedarf von fünf Tage zwischen zu speichern, wäre eine unbezahlbar große Lithium-Ionen-Batterie nötig<sup>1</sup>. Chemische Energiespeicher, wie zum Beispiel Power to Gas, stellen in diesen Größenordnungen die einzige ökonomisch realistische Option dar [13, 14]. Dabei wird Überschussstrom verwendet, um durch Elektrolyse von Wasser Wasserstoff zu gewinnen. Dieser könnte in einer Brennstoffzelle, sobald Strom wieder benötigt wird, höchsteffizient rückverstromt werden. Diese Technologie wird zurzeit auch

<sup>1</sup>  $51 \times 10^6$  t bei  $150 \text{ Wh kg}^{-1}$  zu einem Marktpreis von etwa 2,1 Billionen \$ bei  $273 \$ \text{ kWh}^{-1}$  im Jahr 2016 [12].

---

im Verkehrssektor erprobt. Einem reinen Wasserstoffwirtschaftssystem stehen jedoch technologische, vor allem aber ökonomische Hindernisse im Weg [15, 16]. Wasserstoff ist nur mit großem Aufwand zu speichern und es ist kein Verteilernetz verfügbar. Allerdings kann Wasserstoff zu Methan weiterverarbeitet oder in reiner Form direkt ins Erdgasnetz eingespeist und verteilt werden. Dieser Ansatz bietet mehrere Vorteile:

- Saison-übergreifender Langzeitspeicher,
- das Erdgas-Verteilernetz mit 511 000 km Länge ist schon vorhanden [17],
- Versorgungssicherheit und gesteigerte Erdgas-Importunabhängigkeit<sup>2</sup>,
- Wobbe-Index (Brenngasqualität) und Energieinhalt des Gases bleiben gleich,
- Sektorkopplung: erneuerbares Methan kann in konventionellen Heizungsthermen zur Wärmeversorgung genutzt werden. Auch können heute schon verfügbare Erdgas-Kraftfahrzeuge weiterhin im Verkehrssektor eingesetzt werden. In der chemischen Industrie kann Methan als Ausgangsstoff zu weiteren Produkten verarbeitet werden (Power to Products). Auch ist eine Rückverstromung in Gasturbinen oder in Brennstoffzellen durch geeignete Brenngasaufbereitungssysteme denkbar.

Mittelfristig erscheint aus diesen Gründen eine vollständige Entkarbonisierung<sup>3</sup> der deutschen Energiewirtschaft durch erneuerbare Energien in Form von erneuerbarem Methan möglich. Aktuell sind die Kosten von Power to Gas-Technologien noch relativ hoch. Jedoch bietet schon jetzt die gesteigerte Nutzung von konventionellem fossilem Erdgas Vorteile. So besitzt Methan im Vergleich zu allen fossilen Energieträgern den geringsten Kohlenstoffanteil in Bezug auf den Energieinhalt. Eine Steigerung der Erdgasnutzung als Ersatz für Kohle und Erdöl würde heute schon die Kohlenstoffdioxidemission merklich reduzieren [16].

In der hier vorliegenden Arbeit wird eine dezentrale Kleinst-Kraft-Wärme-Kopplungsanlage mit Brennstoffzelle auf Erdgasbasis entwickelt. Diese stellt eine wichtige Brückentechnologie der Energiewende dar. Konventionelles oder synthetisches Erdgas wird dabei durch ein Brenngasaufbereitungssystem in ein wasserstoffreiches Gasgemisch überführt und in einer Brennstoffzelle verstromt. Die Energiewandlung ist dabei effizienter als bei modernen Braunkohle- und Steinkohlekraftwerken. Dabei anfallende Wandlungsverluste werden aufgefangen und zur Wärmeversorgung genutzt. Der Brennstoffausnutzungsgrad wird so maximiert. Insgesamt reduziert dieses System durch die gesteigerte Energieeffizienz den Primärenergieverbrauch bei gleichem Nutzen. Der so reduzierte Verbrauch von Primärenergie in Kombination mit dem Einsatz von Erdgas als Primärenergieträger senkt den Ausstoß von Treibhausgasen deutlich. Dem dritten Ziel des Klimaschutzplanes, dem Ausbau der erneuerbaren Energien, wird dabei insofern Rechnung getragen, als dass der weitere umfassende Ausbau erneuerbarer Energien eine Speichertechnologie wie das Power to Gas-Konzept benötigt. Der dabei als Speicher produzierte erneuerbare Energieträger ist Methan und somit wiederum Treibstoff für die hier untersuchte Kleinst-Kraft-Wärme-Kopplungsanlage.

---

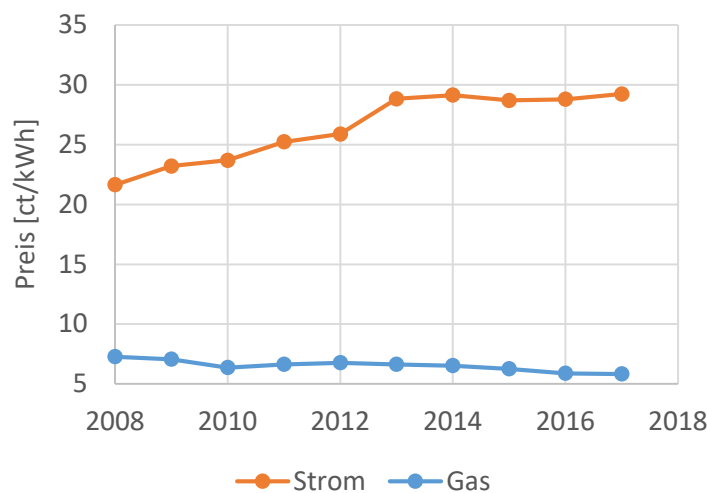
<sup>2</sup> 2016 wurden 92 % des in Deutschland verbrauchten Erdgases importiert [18].

<sup>3</sup> Hiermit ist die Nettokohlenstoffemission gemeint. Der im erneuerbaren Methan enthaltene Kohlenstoff muss zur Produktion von neuem Methan rezykliert werden. Die Netto-Kohlendioxidproduktion ist in dem Fall Null.

Zweifel am Klimawandel oder an der wirtschaftlichen Tragbarkeit der Energiewende sind berechtigt. Klimaschutz ist eine globale Anstrengung und wird scheitern und einzelnen Volkswirtschaften enorm schaden, sofern die Staatengemeinschaft nicht als Einheit agiert. Allerdings muss dennoch Konsens darüber bestehen, dass der Vorrat an fossilen Energieträgern begrenzt ist [19, 20]. Auch wenn Zahlenwerte bezüglich Reserven und Ressourcen in den letzten Jahren enorm gestiegen sind<sup>4</sup>, sollte für die Energiewirtschaft in Kenntnis limitierter Rohstoffe das Prinzip der Nachhaltigkeit[21] angewendet werden. Dies wird hier in der Formulierung von Brundtland aufgeführt:

*Sustainable development is development that meets the needs of the present without compromising the ability of future generations to meet their own needs. [22]*

Schließlich folgt in dieser einleitenden Betrachtung für die Relevanz der Thematik das wichtigste und entscheidende Argument in der Entwicklung der Strom und Erdgaspreise. In Abbildung 1.3 ist die Ent-



**Abbildung 1.3:** Entwicklung des Strom- und Erdgaspreises für Privatkunden in Deutschland [23, 24].

wicklung des Strom- und Erdgaspreises in Deutschland bis 2017 dargestellt. Betrachtet wird jeweils die gleiche Energiemenge. In der Form von Strom steigt der Preis für eine Kilowattstunde stetig, wohingegen der Preis für die gleiche Energiemenge Erdgas sogar leicht sinkt. Würde man Erdgas mit einer Effizienz von 33 % in Strom wandeln, so würde die Kilowattstunde Strom anstatt 30 ct nur etwa 18 ct kosten.

## 1.2 Problemstellung

Brennstoffzellen sind effiziente Energiewandler. Sie produzieren allerdings auch Abwärme, wenn auch weit weniger als konventionelle Kraftwerke. Um die Abwärme zur Wärmebereitstellung nutzen zu können, ist eine dezentrale Energiewandlung zu bevorzugen, da so der Aufwand der Verteilung der Wärme entfällt. Für den Betrieb benötigen Brennstoffzellen typischerweise Wasserstoff. Für dessen Verteilung ist in Deutschland keine Infrastruktur verfügbar. Im großindustriellen Maßstab sind Technologien erhältlich, um Methan in Wasserstoff zu wandeln [25–27]. Die Rahmenbedingungen und die Gewichtung der Prozessparameter eines industriellen Methan-Reformers unterscheiden sich allerdings stark vom Einsatz

<sup>4</sup> die Reichweite hat sich durch unkonventionelle Fördertechnologien und Erschließung neuer Vorkommen in den letzten zehn Jahren vervielfacht.

---

in einer dezentralen Anlage. Die Energieeffizienz und der Schadstoffausstoß haben hier einen viel größeren Stellenwert.

In dieser Arbeit soll eine dezentrale Kleinst-Kraft-Wärme-Kopplungs-Anlage auf Methan-Basis entwickelt werden. Für die Auslegung des Brenngasaufbereitungssystems müssen die konventionellen Reformertechnologien in Bezug auf die Anwendbarkeit in Hinblick auf das neue Betriebsumfeld analysiert werden. Von besonderer Bedeutung ist die wärmetechnische Integration des Brenngasaufbereitungssystems inklusive der Brennstoffzelle zur Maximierung des energetischen Wirkungsgrades des Gesamtsystems.

---

### 1.3 Aufbau der Arbeit

---

Im Grundlagenkapitel wird der Begriff der Exergie aus der Fundamentalgleichung der Thermodynamik entwickelt und damit das höhere Wirkungsgradpotential der Brennstoffzelle im Vergleich zu einem Kraftwerk aufgezeigt. Nicht exergetisch, aber thermodynamisch werden die unterschiedlichen Verfahren der Reformierung von Kohlenwasserstoffen untersucht. Es zeigt sich dabei, dass eine Bewertung auf Grundlage der Betrachtung eines losgelösten Prozessschrittes nicht zielführend ist, sondern jeweils eine exergetische Analyse des Gesamtprozesses benötigt wird.

Im Kapitel „Modellierung eines Kleinst-Kraft-Wärme-Kopplungs-Kraftwerks auf Prozessebene“ werden Prozessvarianten basierend auf den unterschiedlichen Reformierungsverfahren ausgelegt, modelliert, simuliert und exergetisch bewertet. Die Ergebnisse werden in Exergie-Sankey-Diagrammen veranschaulicht.

Als nächstes folgt ein Wechsel der Simulationsskala auf die Bauartebene. Als Schlüsselkomponente wird der Reformierungsreaktor durch eine orts aufgelöste Simulation der reaktionsbehafteten Strömungen untersucht.

Abschließend wird zur Validierung der Simulationsergebnisse ein Mikrokanalreaktor-Prüfstand entwickelt und gefertigt. Erste Versuchsergebnisse von selbst-synthetisierten Katalysatoren zeigen gute Übereinstimmung mit den Simulationsergebnissen.

Als Machbarkeitsanalyse und zur Veranschaulichung wurde ein Mikroreaktor durch ein additives Fertigungsverfahren hergestellt, aber noch nicht katalytisch aktiviert.

Die Verfahrenstechnik und die technische Chemie verschmelzen im angelsächsischen Begriff „chemical engineering“. Dies verdeutlicht den inter- oder multidisziplinären Charakter dieses Tätigkeitsgebietes. Auch wenn das Chemieingenieurwesen als Disziplin sehr jung ist, so sieht Elnashaie[28] es aktuell im Wandel. Er betont die steigende Bedeutung der mathematischen Modellierung, die multidisziplinäre Natur, und die notwendige Einführung der nachhaltigen Entwicklung in alle Aspekte des Chemieingenieurwesens [28]. Auch Rostrup-Nielsen ermutigt zur Entwicklung neuer Konzepte bei der Erforschung von Katalysatoren, anstatt sich bloß auf das Charakterisieren von Materialien zu beschränken [29]. Trimm hat schon 1996 den Chemiker aufgerufen etwas mehr Ingenieur zu sein [30] und sich intensiver mit Wärme- und Stofftransport zu beschäftigen.

Mit dieser Arbeit wird ein neuer Entwicklungsansatz mit dem Namen „Virtuelle funktionale Prozessentwicklung“ verfolgt. Der Ansatz besteht aus der Mehrskalen-Modellierung eines Prozesses und beinhaltet sowohl die Prozess- als auch die Bauartebene. Dabei gehen die mathematische Modellierung und die Auslegung des Experimentes ineinander über.

---

## 2 Grundlagen

---

### 2.1 Thermodynamik

---

Eine sehr gute Einführung in die Grundlagen der Thermodynamik geben die Werke von Callen und Kondepudi und Prigogine [31] bzw. [32]; die folgenden Gleichungen sind diesen Quellen entnommen.

---

#### 2.1.1 Gibbssche Fundamentalgleichung und Freie Enthalpie

---

Das Verhalten eines einfachen thermodynamischen Systems im Gleichgewicht lässt sich durch die Gibbssche Fundamentalgleichung beschreiben. Für ein System mit  $k$  Komponenten gilt:

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV - \sum_{i=1}^k \frac{\mu_i}{T} dn_i. \quad (2.1)$$

#### Gleichgewichtsbedingungen und treibende Kräfte

Für ein abgeschlossenes System, in dem Ausgleichsprozesse, wie Wärme- oder Stofftransport, stattfinden und somit das System vom Zustand 1 in den Zustand 2 überführen, gilt:

$$dS_{\text{System}} = \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) dU_1 + \left( \frac{p_1}{T_1} - \frac{p_2}{T_2} \right) dV_1 - \sum_{i=1}^k \left( \frac{\mu_{i,1}}{T_1} - \frac{\mu_{i,2}}{T_2} \right) dn_i = 0. \quad (2.2)$$

Da eine Zustandsänderung abläuft, muss mindestens eine der folgenden Bedingungen zutreffen.

$$dU_1 \neq 0 \quad (2.3)$$

$$dV_1 \neq 0 \quad (2.4)$$

$$dn_i \neq 0 \quad (2.5)$$

Daraus lassen sich die treibenden Kräfte für einen Ausgleichsprozess ableiten:

*Ein Unterschied der Temperaturen ist die treibende Kraft für den Wärmetransport.*

*Ein Unterschied der Drücke ist die treibende Kraft für den Impulstransport.*

*Ein Unterschied der chemischen Potentiale ist die treibende Kraft für den Stofftransport und für chemische Stoffumwandlungen.*

Man kann nun eine Bedingung für das thermodynamische Gleichgewicht formulieren: Thermodynamisches Gleichgewicht liegt vor, wenn die für den Ausgleichsprozess verantwortlichen Kräfte Null sind.

$$\Delta T = 0 \quad (2.6)$$

$$\Delta p = 0 \quad (2.7)$$

$$\Delta \mu_i = 0 \quad (2.8)$$

---

Aus Gleichung (2.2) lässt sich nun auch das Prinzip von Le Chatelier-Braun ableiten:

*Übt man auf ein System, das sich im Gleichgewicht befindet, einen Zwang durch Änderung der äußeren Bedingungen aus, so stellt sich infolge dieser Störung des Gleichgewichts ein neues Gleichgewicht ein, welches dem Zwang ausweicht.*

Dieses Prinzip findet Anwendung bei der Bestimmung von Gleichgewichtszusammensetzungen, die in Abschnitt 2.1.2 beschrieben wird.

### Freie Enthalpie

Vom Informationsgehalt der Fundamentalgleichung gleichwertig sind die thermodynamischen Potentiale wie zum Beispiel die Enthalpie  $H$  und die freie Enthalpie  $G$ , auch Gibbs-Energie genannt. Auch für die Potentiale lässt sich der Gleichgewichtszustand über die totalen Differentiale analysieren. Für die Enthalpie  $H$  gilt:

$$dH = dU + p dV + V dp \quad (2.9)$$

$$dH = T dS + V dp + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i. \quad (2.10)$$

Und für die freie Enthalpie  $G$ :

$$dG = dH - T dS - S dT \quad (2.11)$$

$$dG = V dp - S dT + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i. \quad (2.12)$$

Das Differential der freien Enthalpie,  $dG$ , ist im Gleichgewichtszustand, bei dem gilt  $dH = 0$  und  $dS = 0$ , Null. Genauer: Die freie Enthalpie erreicht im Gleichgewichtszustand ein Minimum.

$$(dG)_{p,T} \leq 0 \quad (2.13)$$

### Das chemische Potential

Die Untersuchung der Änderung der freien Enthalpie mit der Stoffmenge liefert das chemische Potential:

$$dG = V dp - S dT + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i \Rightarrow \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_{j \neq i}} = \mu_i. \quad (2.14)$$

Die Gibbs-Duhem-Gleichung stellt eine Beziehung für das chemische Potential als Funktion der Temperatur und des Drucks,  $\mu_i = \mu_i(T, p)$  auf. Mit  $v_i = V/n_i$ , dem molaren Volumen und  $s_i = S/n_i$ , der molaren Entropie folgt für ein Einkomponentensystem:

$$d\mu_i = v_i dp - s_i dT. \quad (2.15)$$

Mit der idealen Gasgleichung als Ansatz für das molare Volumen,  $v_i = RT/p_i$  ergibt sich für ein ideales Gas bei konstanter Temperatur:

$$\mu_i(T, p_i) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln p_i/p^\circ. \quad (2.16)$$

Darin sind  $p_i$  der Partialdruck der Komponente  $i$ ,  $p^\circ$  der Druck im Standardzustand und  $\mu_i^\circ$  eine Integrationskonstante, die chemisches Potential im Standardzustand genannt wird. Für reine ideale Gase ist  $\mu_i^\circ(T = 25^\circ\text{C})$  durch die molare freie Bildungsenthalpie  $\Delta_f G_i^\circ$  gegeben. Werte für  $\Delta_f G^\circ$  sind zum Beispiel in *NIST-JANAF thermochemical tables*[33], *CRC handbook of chemistry and physics*[34] und *Taschenbuch für Chemiker und Physiker*[35] tabelliert.

Mit Zuhilfenahme des Dalton-Gesetzes lässt sich für ideale Gasgemische der Partialdruck auf den stoffmengenanteiligen Gesamtdruck zurückführen ( $p_i = x_i p$ ):

$$\mu_i(T, p_i) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln p/p^\circ + RT \ln x_i. \quad (2.17)$$

Für den allgemeinen Fall eines realen Gases oder einer Flüssigkeit verhält sich das chemische Potential nicht proportional zum Logarithmus der Molanteile, sondern zum Logarithmus der Fugazität bzw. der Aktivität. Durch den Aktivitätskoeffizienten  $\gamma_i$  werden dabei Wechselwirkungen der Teilchen untereinander berücksichtigt.

$$\mu_i(T, p_i) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln p/p^\circ + RT \ln a_i \quad (2.18)$$

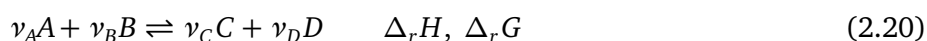
$$a_i = x_i \gamma_i \quad (2.19)$$

---

### 2.1.2 Reaktionsgleichgewicht und Reaktionsrate

---

Eine chemische Reaktion ist eine Stoffumwandlung, die Ausgangsstoffe (Edukte) in Produkte wandelt. Die Reaktionsgleichung gibt dabei das Verhältnis von Stoffen an, die verbraucht werden, zu denen, die entstehen. Es kann dabei Energie aufgenommen oder freigesetzt werden.





$A, B$  sind Edukte,  $C, D$  Produkte und  $\nu_i$  sind die stöchiometrischen Koeffizienten<sup>5</sup>.  $\Delta_r H$  und  $\Delta_r G$  ist die Änderung der Enthalpie beziehungsweise der freien Enthalpie jeweils pro Formelumsatz. Das Verhältnis von differentieller Änderung der Stoffmenge einer Spezies zu seinem stöchiometrischen Koeffizienten ist für alle Spezies der Reaktion gleich:

$$\frac{dn_i}{\nu_i} = d\xi_R \quad (2.21)$$

Pro Formelumsatz wird  $\nu_D$  von  $D$  gebildet und  $\nu_A$  von  $A$  verbraucht. Mit der Umsatzvariablen  $\xi$  in Bezug auf die Reaktion  $R$  lässt sich die Stoffmenge einer Spezies ausgehend von einer Anfangsmenge  $n_0$  berechnen.

$$n_i = n_{0,i} + \nu_i \xi_R \quad (2.22)$$

Durch diesen Ansatz lassen sich alle möglichen Zusammensetzungen, die ein thermodynamisches System annehmen könnte, auf die durch die Umsatzvariable und die entsprechende Reaktionsgleichung gegebenen Zusammensetzungen reduzieren. Die Frage, die sich nun stellt, lautet, wie oft findet der Formelumsatz statt. Setzt man Gleichung (2.21) in die Fundamentalgleichung der Thermodynamik (2.1) ein, erhält man für die Entropieänderung:

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV - \sum_{i=1}^k \frac{\mu_i \nu_i}{T} d\xi \quad (2.23)$$

$$dG = V dp - S dT + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i \quad (2.11)$$

$$(2.24)$$

Hierin lässt sich eine neue Formulierung einer treibenden Kraft identifizieren. Aus der Entropieproduktion einer chemischen Reaktion in einem Masse- und Energiedichten System ( $dV = dU = 0$ )

$$dS = -\frac{1}{T} \sum_{i=1}^k \mu_i \nu_i d\xi. \quad (2.25)$$

und der Gleichgewichtsbedingung  $dS = 0$  folgt diese zu:

$$-\left(\sum_{i=1}^k \mu_i \nu_i\right) = \mathcal{A}_r. \quad (2.26)$$

Von De Donder wurde für diese treibende Kraft der Begriff Affinität  $\mathcal{A}_r$  eingeführt [36], wobei mit dem index  $r$  die jeweilige Reaktion gekennzeichnet wird. Sie ist das entscheidende Kriterium dafür, ob und in

<sup>5</sup> Die stöchiometrischen Koeffizienten sind in der Reaktionsgleichung stets positiv. In der weiteren Verwendung richtet sich das Vorzeichen nach der impliziten Form  $0 \rightleftharpoons \nu_C C + \nu_D D - \nu_A A - \nu_B B$ , wobei die Verhältniszahlen der Produkte positiv sind.

welchem Umfang eine Reaktion abläuft. Ersetzt man (2.26) in (2.25) folgt für die betrachtete chemische Reaktion:

$$dS = \frac{\mathcal{A}_r}{T} d\xi \quad (2.27)$$

und unter Verwendung des zweiten Hauptsatz der Thermodynamik wird ersichtlich, dass die Reaktion:

- für  $\mathcal{A}_r > 0$  spontan abläuft, da Entropie produziert wird (Exergone Reaktion),
- für  $\mathcal{A}_r = 0$  im Gleichgewicht ist,
- für  $\mathcal{A}_r < 0$  nur unter Energieeinsatz ablaufen kann (Endergone Reaktion).

Für eine chemische Reaktion lässt sich mit der Definition der Affinität auch das Differential der freien Enthalpie erweitern:

$$dG = V dp - S dT - \mathcal{A}_r d\xi. \quad (2.28)$$

Für ein System mit konstanter Temperatur und konstantem Druck folgt:

$$dG = -\mathcal{A}_r d\xi. \quad (2.29)$$

Dabei ist die Abhängigkeit der freien Enthalpie von der Umsatzvariablen gegeben durch:

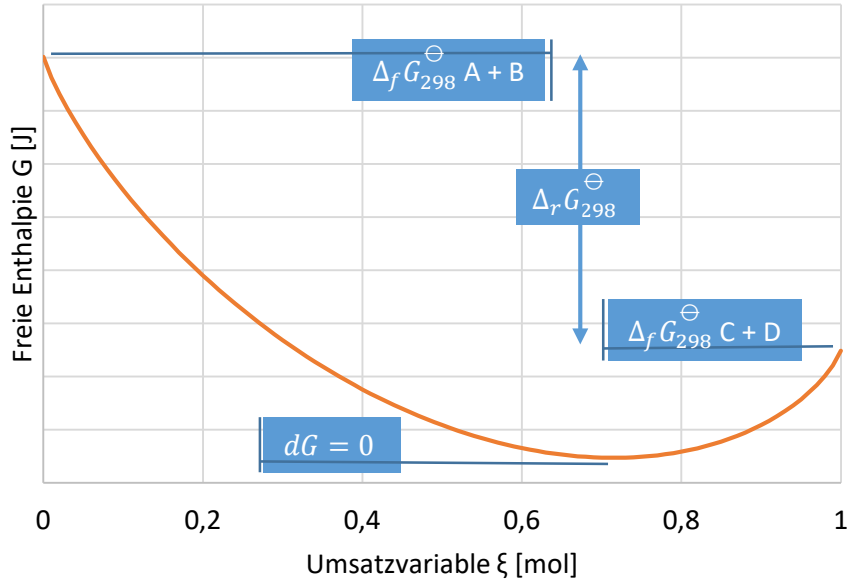
$$\left( \frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,p} = -\mathcal{A}_r. \quad (2.30)$$

Für einen vollen Formelumsatz,  $\xi = 1$ , entspricht die Affinität der negativen freien Reaktionsenthalpie  $-\Delta_r G$ . Werte für  $\Delta_r G$  lassen sich nach dem Hess'schen Wärmesatz aus den freien Bildungsenthalpien der Reaktanden berechnen. Für den Standardzustand sind diese in den genannten Literaturstellen[33–35] zu finden. Die Aussagen zur Affinität lassen sich auf die freie Reaktionsenthalpie übertragen.

Abbildung 2.1 veranschaulicht das Vorgehen zur Bestimmung der Gleichgewichtszusammensetzung. In den Extremfällen, Vollumsatz und kein Umsatz ( $\xi = 1$  bzw.  $\xi = 0$ ), liegen nur Produkte oder Edukte vor. Das System wird jeweils durch die freie Bildungsenthalpie der Reaktanden beschrieben  $\Delta_f G_{298}^\circ A + \Delta_f G_{298}^\circ B$  oder  $\Delta_f G_{298}^\circ C + \Delta_f G_{298}^\circ D$ . Die Differenz dieser Zustände ist als freie Reaktionsenthalpie der Reaktion tabelliert. Im dargestellten Fall liegt das Minimum der freien Enthalpie allerdings zwischen den Extremfällen mit  $0 < \xi < 1$ . Im Gleichgewicht liegen also Edukte und Produkte vor und zwar in dem Verhältnis, welches sich aus Umsatzvariablen  $\xi(\min G)$  ergibt. Einen Ansatz zur Berechnung der Gleichgewichtszusammensetzung liefert das Massenwirkungsgesetz.

## Massenwirkung

Hat eine chemische Reaktion bei konstanter Temperatur und Druck den Gleichgewichtszustand erreicht, so muss nach Gleichung (2.28) die Affinität Null sein. Die treibende Kraft für die Stoffumwand-



**Abbildung 2.1:** Veranschaulichung des Minimums der freien Enthalpie ( $dG = 0$ ). Anhand einer Reaktion mit A, B als Edukten und C, D als Produkte.

lung wurde abgebaut und es stellt sich ein Gleichgewicht der chemischen Potentiale der Reaktanden ein:

$$0 = \mathcal{A}_r = - \left( \sum_{i=1}^k \mu_i \nu_i \right) \quad (2.31)$$

$$\sum_{\text{Produkte}} \mu_i \nu_i = \sum_{\text{Edukte}} \mu_i \nu_i$$

Der so definierte thermodynamische Zustand lässt sich berechnen. Mit dem Ansatz für das chemische Potential eines realen Fluids nach (2.18), folgt für die Affinität:

$$\mathcal{A}_r = - \sum_{i=1}^k \mu_i^{\ominus} \nu_i - \sum_{i=1}^k \nu_i RT \ln \frac{p}{p^{\ominus}} - \sum_{i=1}^k \nu_i RT \ln a_i \quad (2.32)$$

$$\mathcal{A}_r = - \sum_{i=1}^k \mu_i^{\ominus} \nu_i - RT \sum_{i=1}^k \ln \left( \frac{a_i p}{p^{\ominus}} \right)^{\nu_i} \quad (2.33)$$

$$\mathcal{A}_r = - \sum_{i=1}^k \mu_i^{\ominus} \nu_i - RT \ln \prod_{i=1}^k a_i^{\nu_i} \left( \frac{p}{p^{\ominus}} \right)^{\sum_{i=1}^k \nu_i} . \quad (2.34)$$

Der erste Term auf der rechten Seite besteht aus dem chemischen Potential bei Standardbedingungen und konstanten stöchiometrischen Koeffizienten und kann als reaktionsspezifische Standardaffinität zusammengefasst werden:

$$- \sum_{i=1}^k \mu_i^{\ominus} \nu_i = \mathcal{A}_r^{\ominus} \quad (2.35)$$

Im Gleichgewicht muss die Affinität gleich Null sein, so dass mit Gleichung (2.34) folgt:

$$\mathcal{A}_r^\ominus = RT \ln \prod_{i=1}^k a_i^{v_i} \left( \frac{p}{p^\ominus} \right)^{\sum_{i=1}^k v_i}. \quad (2.36)$$

Die Standardaffinität liefert ein Verhältnis der Aktivität der Reaktanden im Gleichgewicht. Ersetzt man die Aktivität durch das Produkt von Aktivitätskoeffizient und Stoffmengenanteil erhält man:

$$\mathcal{A}_r^\ominus = RT \ln \prod_{i=1}^k x_i^{v_i} \gamma_i^{v_i} \left( \frac{p}{p^\ominus} \right)^{\sum_{i=1}^k v_i} \quad (2.37)$$

$$\exp \left\{ \frac{\mathcal{A}_r^\ominus}{RT} \right\} = \prod_{i=1}^k x_i^{v_i} \cdot \gamma_i^{v_i} \cdot \left( \frac{p}{p^\ominus} \right)^{\sum_{i=1}^k v_i} \quad (2.38)$$

Findet die Reaktion bei Standarddruck statt, vereinfacht sich der dritte Term auf der rechten Seite von (2.38) zu Eins. Verhalten sich die Reaktanden entsprechend eines idealen Gases, so sind auch die Aktivitätskoeffizienten Eins und es folgt:

$$\exp \left\{ \frac{\mathcal{A}_r^\ominus}{RT} \right\} = \frac{x_C^{v_C} x_D^{v_D}}{x_A^{v_A} x_B^{v_B}} = K^\ominus(T), \quad (2.39)$$

wobei  $K^\ominus$  die Standardgleichgewichtskonstante ist. Gleichung (2.39) wird Massenwirkungsgesetz genannt und verbindet die im Gleichgewicht ( $\mathcal{A}_r = 0$ ) vorliegenden Stoffmengenanteile der Produkte mit denen der Edukte. Da sich die Stoffmengenanteile nicht unabhängig einstellen, sondern nach dem durch die Reaktionsgleichung gegebenen Verhältnis, lässt sich die Gleichgewichtszusammensetzung berechnen.

Meist wird allerdings die Aussagekraft des Massenwirkungsgesetzes auf eine Tendenz beschränkt. Ist  $K^\ominus \gg 1$  liegen im Gleichgewicht mehr Anteile Produkt als Edukt vor. Man sagt das Gleichgewicht befindet sich auf der rechten Seite der Reaktionsgleichung (2.20). Entsprechend liegt bei  $K^\ominus \ll 1$  mehr Anteil Edukt vor.

## Reaktionssysteme

Mit dem Massenwirkungsgesetz (2.39) kann die Zusammensetzung des thermodynamischen Systems im Gleichgewicht ausgehend von einer Reaktionsgleichung berechnet werden. Bei der Herleitung wurde von einer einzelnen Reaktion ausgegangen. Finden  $R$  Reaktionen statt, so beeinflusst jede Reaktion die Gleichgewichtszusammensetzung:

$$dG = V dp - S dT - \sum_{j=1}^R \mathcal{A}_{r,j} d\xi_j. \quad (2.40)$$

Bei konstanter Temperatur und Druck folgt mit der Gleichgewichtsbedingung  $dG = 0$ :

$$0 = \sum_{j=1}^R \mathcal{A}_{r,j} d\xi_j = \mathcal{A}_{r,1} d\xi_1 + \dots + \mathcal{A}_{r,R} d\xi_R. \quad (2.41)$$

Alle Affinitäten müssen für sich Null ergeben. Die jeweiligen Gleichungen sind dabei über die chemischen Potentiale  $\mu_i$  gekoppelt und liefern ein nicht lineares Gleichungssystem, welches mit gängigen Verfahren (z.B. Newton) lösbar ist.

Dieser Ansatz setzt die Kenntnis der Reaktionsgleichungen voraus. Das thermodynamische Gleichgewicht unterliegt dieser Einschränkung prinzipiell nicht. Es lässt sich ein zweiter Ansatz formulieren, der ohne die Kenntnis von Reaktionsgleichungen den Gleichgewichtszustand beschreibt. Dieser Ansatz besteht in einer rigorosen Minimierung des Funktionswertes der freien Enthalpie.

$$\min(G(T, p, n_1, \dots, n_k)) = \sum_{i=1}^k \mu_i n_i \quad (2.42)$$

Hierbei müssen alle möglichen Produkte als Spezies  $k$  beachtet werden und zusätzlich dient die Atomerhaltung als Randbedingung. Beide Ansätze werden in *Chemical reaction equilibrium analysis*[37] und *Introduction to constrained Gibbs energy methods in process and materials research*[38] ausführlich vorgestellt und diskutiert. In *Computer program for calculation of complex chemical equilibrium compositions and applications*[39] wie auch [37] wird ein Algorithmus zur Berechnung vorgestellt, der in [40] implementiert wurde.

## Reaktionsgeschwindigkeit

Das Erreichen eines Gleichgewichtszustandes bedeutet für das System, dass die Umsatzvariable  $\xi$  einen finalen Wert erreicht hat. Aus dem statistischen Charakter der kinetischen Gastheorie folgt aber, dass dies nur für eine Netto-Betrachtung der Fall ist. Im Gleichgewicht sind die Reaktionsraten der Hin- und Rückreaktionen nicht Null, sondern haben den gleichen Wert, so dass lediglich der Reaktionsfortschritt im Netto Null ist.

$$\frac{d\xi_{\text{hin}}}{dt} = \frac{d\xi_{\text{rück}}}{dt} \quad (2.43)$$

In der mikrokinetischen Beschreibung hängt die Reaktionsrate einer beliebigen Reaktion von der Stoffmengenanteile der Edukte und der Temperatur ab:

$$\frac{d\xi}{dt} = k(T) x_A^n x_B^m \quad (2.44)$$

$k(T)$  ist dabei der temperaturabhängige Reaktionsratenkoeffizient und  $n, m$  sind Zahlen, die die Konzentrationsabhängigkeit darstellen und durch experimentelle Beobachtungen bestimmt werden müssen<sup>6</sup>.

<sup>6</sup> „The art is in finding a model adequate to the problem, and, for the pragmatist, 'the only criterion of a molecular model is its value to chemists, assessed by its performance' [41].“ zitiert nach [42]

---

Aus der experimentellen Beobachtung geht auch die nach Arrhenius benannte Gleichung für die Temperaturabhängigkeit des Reaktionsratenkoeffizienten hervor:

$$k(T) = A \cdot \exp \left\{ \frac{-E_A}{RT} \right\}. \quad (2.45)$$

Darin ist  $A$  ein als nicht temperaturabhängig angenommener präexponentieller Faktor und  $E_A$  die Aktivierungsenergie. Gleichung (2.45) zeigt, dass bei hinreichend geringer Temperatur ( $RT \ll E_A$ ) der Reaktionsratenkoeffizient und somit die Reaktionsrate gegen Null geht. Dies bedeutet, dass Ausgleichsprozesse unendlich langsam sein und Systeme auch in einem Quasi-Gleichgewichtszustand verharren können. Der thermodynamische Gleichgewichtszustand ist das Ergebnis einer unendlich langen Verweilzeit.

Laut dem Massenwirkungsgesetz (2.39) stehen die Konzentrationen der Edukte und Produkte im Gleichgewicht in dem Verhältnis  $K^\circ(T)$ . Somit gilt für eine Gleichgewichtsreaktion, dass die Reaktionsratenkoeffizienten über das Reaktionsgleichgewicht gekoppelt sind:

$$k_{\text{hin}}(T) = \frac{K^\circ(T)}{k_{\text{rück}}(T)}. \quad (2.46)$$

Praktisch bedeutet dies, dass man aus einem gemessenen Reaktionsratenkoeffizienten auch den für die Rückreaktion berechnen kann, wenn die Gleichgewichtskonstante der Reaktion bekannt ist.

---

### 2.1.3 Energie und Exergie

---

Der erste Hauptsatz der Thermodynamik postuliert die Erhaltung der Energie. Die Bewegung eines Pendels kommt zwar am untersten Punkt der Bahnkurve zum Erliegen, die Energie bleibt aber in Form von Reibungswärme, die an die Umgebung abgegeben wurde, erhalten. Der zweite Hauptsatz der Thermodynamik postuliert, dass Ausgleichsprozesse wie die Übertragung von Energie eine bevorzugte Richtung haben, in der sie spontan ablaufen. Es wurde noch nie beobachtet, dass sich die Umgebung spontan abkühlt und ein Pendel anfängt zu schwingen. Die Umkehrung (der Richtung) eines Ausgleichsprozesses ist nicht ohne Aufwand möglich.

Es folgt, dass trotz Energieerhaltung ein Potential verloren geht, so dass der Prozess nicht umgekehrt werden kann. Nur bei reversiblen Prozessen, die aus einer Folge von unendlich vielen Gleichgewichtszuständen bestehen, bleibt das Potential erhalten. Derartige Prozesse treten in der Natur nicht auf, lassen sich aber berechnen und somit als Bewertungskriterium für natürliche Prozesse nutzen. Das Pendel verliert Energie und damit Arbeitsfähigkeit, indem es sie ungenutzt als Wärme abgibt. Dieses Arbeitspotential, welches keine Erhaltungsgröße darstellt, wird technische Arbeitsfähigkeit oder Exergie genannt[43]. Die innere Energie eines geschlossenen Systems kann nur über Wärme und Arbeit an seine Umgebung übertragen werden:

$$dU = \delta Q + \delta W \quad (2.47)$$

Darin sind  $\delta Q$  und  $\delta W$  unvollständige Integrale, da ihr Wert von der Art und Ausführung des Prozesses abhängt. Der Zustand  $U$  kann über reversible oder irreversible Zustandsänderungen erreicht werden.

$$dU = dQ + dW_{\text{rev}} + \delta W_{\text{diss}} \quad (-T d_{\text{ir}} S). \quad (2.48)$$

Gleichung (2.48) stellt eine irreversible Zustandsänderung dar. Bei einer irreversiblen Zustandsänderung kommt es zu Verlusten durch beispielsweise Reibung oder durch von Null verschiedene Differenzen der treibenden Kräfte. Diese Verluste werden durch  $W_{\text{diss}}$  abgebildet, einer zusätzlichen Arbeit, die von der Art der irreversiblen Zustandsänderung abhängt. Da die innere Energie  $U$  als Zustandsgröße aber einen vom Weg unabhängigen Zustand beschreibt, muss  $dU$  in beiden Fällen gleich sein. Die Arbeit  $W_{\text{diss}}$  muss folglich durch einen zusätzlichen Entropieproduktionsterm  $d_{\text{ir}} S$  kompensiert werden.

$$\delta W_{\text{diss}} = T d_{\text{ir}} S \quad (2.49)$$

Der Index *ir* verdeutlicht hierbei, dass im System zusätzlich Entropie produziert wird, und nicht die Zunahme infolge einer reversiblen Wärmeübertragung ist. Für die erhaltene Arbeit folgt:

$$\delta W = dW_{\text{rev}} - \delta W_{\text{diss}}. \quad (2.50)$$

Dabei ist  $W_{\text{rev}}$  die maximal von einem System gewinnbare Arbeit und wird im Fall  $\delta W_{\text{diss}} = 0$  erreicht. Anders ausgedrückt reduziert die Entropieproduktion stets die maximal gewinnbare Arbeit. Die aus der

Zustandsgröße berechnete reversible Arbeit ist wegunabhängig. Alle denkbaren reversiblen Prozesse führen zum gleichen Ergebnis.

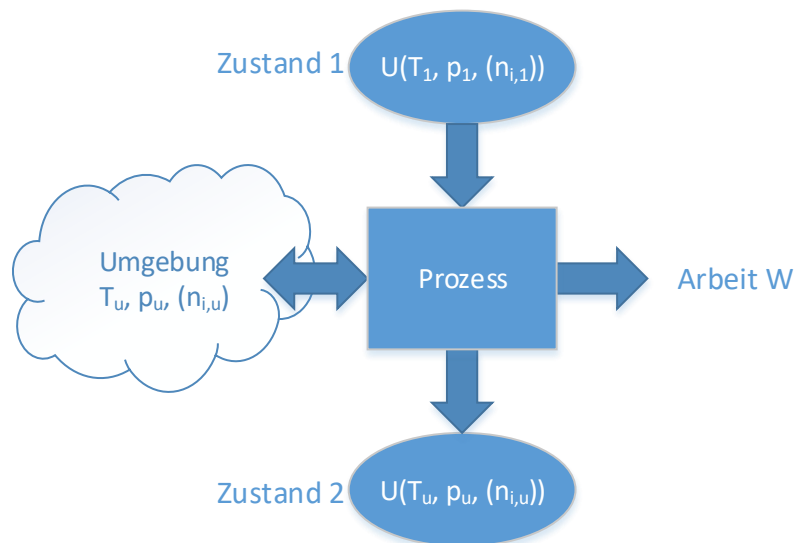
$$dW_{\text{rev}} = dU - T dS - (\delta W_{\text{diss}} - T_{\text{ir}} dS) \quad (2.51)$$

Für die gewinnbare Arbeit eines Prozesses, durch den ein System vom Zustand 1 in den Zustand 2 überführt wird, gilt allgemein:

$$\delta W = dU - T dS - T d_{\text{ir}} S \quad (2.52)$$

Die Differenz zur gewinnbaren Arbeit eines reversiblen Prozesses muss als zusätzliche Wärme  $T d_{\text{ir}} S$  abgeführt werden.

In Abbildung 2.2 wird ein entsprechender Prozess dargestellt. Der Zustand 2 befindet sich im Gleichgewicht mit der Umgebung. Als Wärmesenke /-quelle steht auch nur die Umgebung mit unveränderlicher Temperatur zur Verfügung. Wird die Wärmeübertragung in diesem Prozess reversibel ausgeführt, so entspricht das Temperaturniveau der Wärmeübertragung dem der Umgebung  $T_u$ .



**Abbildung 2.2:** Überführung eines Systems in den Umgebungszustand über reversible Prozesse.

$$\delta W = dU - T_u dS - T_u d_i S \quad (2.53)$$

Wird darüber hinaus der gesamte Prozess reversibel gestaltet, entfällt der Entropieproduktionsterm  $T d_i S$  und man erhält für die maximal gewinnbare Arbeit in einem geschlossenen System:

$$\delta W = dW_{\text{rev}} = dU - T_u dS \quad (2.54)$$



Verändert sich während des Prozesses das Volumen des Systems, wird ein Teil der Arbeit als Volumenänderungsarbeit an der Umgebung verrichtet. Die übrige nutzbare Arbeit ist die technische Arbeitsfähigkeit oder auch Exergie. Für ein geschlossenes System gilt:

$$dEx = dU - T_u dS + p_u dV \quad (2.55)$$

$$\Delta Ex = \Delta U - T_u \Delta S + p_u \Delta V \quad (2.56)$$

Mit der Definition eines Umgebungszustandes in der Form eines thermodynamischen Systems  $(T_u, p_u, n_{i,u})$  lässt sich die Exergie absolut bestimmen. Prinzipiell gibt es dabei zwei Ansätze. Der erste sieht eine Definition des Umgebungsmodells mit konstanten Eigenschaften vor, der zweite bedient sich aktuell gemessener Werte der Umgebung. Da dies zu zwar realistischeren, aber zeitlich variierenden Werten der Exergie führt, wird im Folgenden das Umgebungsmodell mit konstantem Zustand verwendet. Die Exergie der Umgebung wird als Referenzpunkt gewählt. Ein System im Umgebungszustand besitzt folglich keine Exergie.

$$Ex_u = 0 \quad (2.57)$$

Damit gilt für die Exergie:

$$Ex_{\text{geschlossen}} = U - U_u - T_u(S - S_u) + p_u(V - V_u) \quad (2.58)$$

Es wird ersichtlich, dass die Exergie der Änderung der inneren Energie und Einflüssen durch Entropie- und Volumenänderung entspricht. Besitzt das System im Ausgangszustand eine geringere Entropie und ein größeres Volumen als im finalen Umgebungszustand, so ist die Exergie des Systems größer als die Änderung der inneren Energie. In diesem Fall nimmt das System bei der Überführung in den Umgebungszustand Wärme aus der Umgebung auf und vergrößert somit die Arbeitsfähigkeit.

Betrachtet man die Exergie eines geschlossenen Systems und erweitert den Entropieterm mit der Fundamentalgleichung aus Abschnitt 2.1.1, so folgt für die Exergie:

$$dEx = dU - T_u dS + p_u dV \quad (2.55)$$

$$\begin{aligned} &= dU - T_u \left( \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV - \sum_{i=1}^k \frac{\mu_i}{T} dn_i \right) + p_u dV \\ &= dU - \frac{T_u}{T} dU - \frac{T_u}{T} p dV + \frac{T_u}{T} \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i + p_u dV \\ &= \left( 1 - \frac{T_u}{T} \right) dU - \left( \frac{T_u}{T} p - p_u \right) dV + \frac{T_u}{T} \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i \end{aligned} \quad (2.59)$$

Man erkennt, dass das Arbeitspotential der inneren Energie stark von der Systemtemperatur bestimmt wird. Bei Umgebungstemperatur  $T = T_u$  besitzt die innere Energie eines abgeschlossenen Systems ohne Reaktion ( $dV = dn_i = 0$ ) keine Exergie.

In einem offenen System kann Energie neben Wärme und Arbeit auch durch den Massenfluss übertragen werden. Die dabei auftretende Verschiebearbeit  $PV$  wird durch das Potential der Enthalpie  $H = U + PV$  erfasst und beinhaltet auch die Volumenänderungsarbeit. Die Verschiebearbeit entspricht der Arbeit, die aufgewendet werden muss, um eine Masse mit ihrem Volumen gegen den Systemdruck in und aus dem System hinein und hinaus zu „verschieben“. Ersetzt man in (2.55) die innere Energie durch die Enthalpie (Gleichung (2.10)), folgt für die Exergie eines offenen Systems:

$$dEx = dH - T_u dS \quad (2.60)$$

$$Ex = \Delta H - T_u \Delta S \quad (2.61)$$

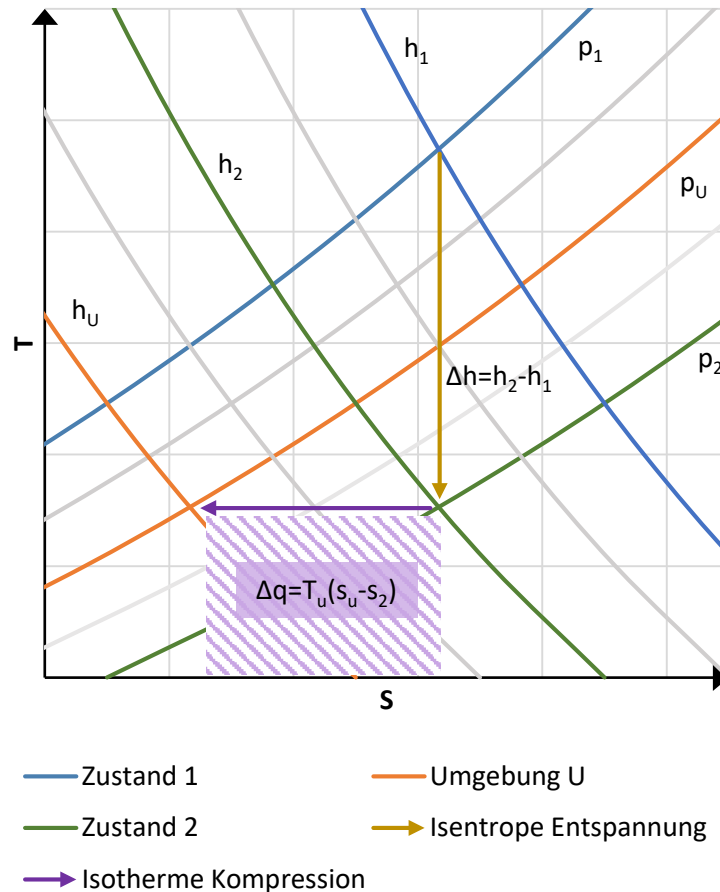
Erweitert man den Entropieterm so folgt die Exergie eines offenen Systems in Abhängigkeit der Zustandsvariablen:

$$dEx = dH - T_u dS \quad (2.60)$$

$$\begin{aligned} &= dH - T_u \left( \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV - \sum_{i=1}^k \frac{\mu_i}{T} dn_i \right) \\ &= dH - \frac{T_u}{T} \left( dU + p dV - \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i \right) \\ &= dH - \frac{T_u}{T} \left( dH - V dp - \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i \right) \\ &= dH - \frac{T_u}{T} dH + \frac{T_u}{T} V dp + \frac{T_u}{T} \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i \\ &= \left( 1 - \frac{T_u}{T} \right) dH + \frac{T_u}{T} V dp + \frac{T_u}{T} \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i \end{aligned} \quad (2.62)$$

Wie auch ein geschlossenes System innere Energie, aber keine Exergie enthalten kann, so gilt analog für ein offenes System, das sich Umgebungstemperatur befindet und dessen Druck und Stoffmengen konstant sind, dass zwar Enthalpie vorhanden ist, aber keine Exergie.

Abbildung 2.3 zeigt ein Temperatur-Entropie-Diagramm. Ein System wird durch zwei reversible Prozesse vom Zustand 1 über den Zustand 2 in den Umgebungszustand überführt. Die dargestellten Linien sind Isenthalpen und Isobaren. Der Zustand 1 ist durch den Schnittpunkt der Isenthalpe  $h_1$  mit der Isobaren  $p_1$  festgelegt. Das System wird zunächst durch eine adiabate, reversible Zustandsänderung auf die Temperatur  $T_u$  gebracht. Dies entspricht dem Zustand 2 ( $h_2, p_2$ ), wobei der Systemdruck nun unter dem Umgebungsdruck liegt. Durch eine isotherme Kompression wird nun der Druck auf den Umgebungs-



**Abbildung 2.3:** Temperatur-Entropie-Diagramm eines 1-atomigen idealen Gases mit Isenthalpen und Isobaren. Durch zwei reversible Zustandsänderungen wird das System vom Zustand 1 in das Gleichgewicht mit der Umgebung gebracht. Bei der isothermen Kompression muss das System die Wärme  $\Delta Q = T_u(S_u - S_1)$  an die Umgebung abführen.

druck erhöht. Dabei muss das System Wärme an die Umgebung abführen ( $\Delta Q = T_u(S_u - S_2)$ ). Die vom System insgesamt geleistete Arbeit lautet:

$$\begin{aligned}
 Ex &= -(H_2 - H_1) - (H_u - H_2 + T_u(S_2 - S_u)) \\
 &= H_1 - H_u - T_u(S_2 - S_u) \\
 &= H_1 - H_u - T_u(S_1 - S_u) \\
 &= \Delta H - T_u \Delta S
 \end{aligned}$$

### Umgebungsmodell

Das Umgebungsmodell wurde von Lucas [44] übernommen. Die Umgebung besteht hierbei aus Luft mit definierter Zusammensetzung im thermodynamischen Gleichgewicht mit Wasser. Da die Umgebung hier mit Wasserdampf gesättigt ist, befindet sich zusätzlich produziertes Wasser, sobald es im Gleichgewicht mit der Umgebung ist, stets in der Flüssigphase. Durch diese Definition wird der Exergiegehalt von Wasserdampf klar geregelt.

**Tabelle 2.1:** Systemparameter des Umgebungsmodells.

Stoffmengenanteil	Mol-%
Stickstoff	76,47 %
Sauerstoff	20,28 %
Wasserdampf	3,2 %
Kohlenstoffdioxid	0,03 %
Temperatur	25 °C
Druck	1 bar

Die Temperatur und der Druck der Umgebung betragen 25 °C und 1 bar. Die Parameter des verwendeten Umgebungsmodells werden in Tabelle 2.1 zusammengefasst.

## Exergie und freie Enthalpie

Die freie Enthalpie wurde als thermodynamisches Potential aus der Fundamentalgleichung hergeleitet. Aufgrund der Abhängigkeit von den intensiven Systemvariablen, Temperatur und Druck, die sich leicht konstant halten lassen, ist die freie Enthalpie das bevorzugte thermodynamische Potential bei der Betrachtung von Stoffmengenänderungen, wie sie bei chemischen Reaktionen auftreten (vgl. 2.1.2). Die freie Enthalpie als Legendre-Transformation der Enthalpie ähnelt zwar der Exergie eines offenen Systems, ein Vergleich von Gleichung (2.11) und (2.60) zeigt allerdings:

$$dG = dH - T dS - S dT \quad (2.11)$$

$$dEx = dH - T_u dS \quad (2.60)$$

Im Allgemeinen entspricht die Änderung der freien Enthalpie eines Systems nicht der Exergie.

$$\Delta G \neq Ex \quad (2.63)$$

Wenn allerdings die Zustandsänderung bei konstanter Temperatur  $T = T_u$  stattfindet, gleicht die Differenz der freien Enthalpie der Exergie eines offenen Systems:

$$(dG)_{T_u} = dH - T_u dS \quad (2.64)$$

$$(\Delta G)_{T_u} = \Delta H - T_u \Delta S \quad (2.65)$$

$$(\Delta G)_{T_u} = Ex_{\text{offen}} \quad (2.66)$$

Wird darüber hinaus auch der Druck auf  $p = p_u$  konstant gehalten und die Enthalpie durch die innere Energie ersetzt, folgt:

$$(dG)_{p_u, T_u} = (dH)_{p_u} - T_u dS \quad (2.67)$$

$$(dG)_{p_u, T_u} = dU + p_u dV - T_u dS \quad (2.68)$$

$$(\Delta G)_{p_u, T_u} = Ex_{\text{geschlossen}} \quad (2.69)$$

Die Exergie eines geschlossenen Systems, also die technische Arbeitsfähigkeit, entspricht der Änderung der freien Enthalpie des Systems, wenn dieses bei konstanter Temperatur und konstantem Druck durch reversible Prozesse ins Gleichgewicht mit dem Umgebungszustand gebracht wird.

## Exergie des chemischen Potentials

Die in Abschnitt 2.1.1 für den Ausgleichsprozess als treibende Kräfte identifizierten Zustandsvariablen Temperatur, Druck und chemisches Potential sind für die Entropieproduktion des Ausgleichsprozesses verantwortlich und somit unmittelbar auch mit der Exergie verknüpft. Für Temperatur- und Druckunterschiede ist ein Arbeitspotential direkt ersichtlich, aber auch eine Differenz des chemischen Potentials kann zur Gewinnung von Arbeit dienen. Lucas [44] teilt diese Arbeitsfähigkeit in stoffliche und chemische Exergie ein. Die erste resultiert aus dem Konzentrationsunterschied zwischen dem System und der Umgebung und die zweite berücksichtigt chemische Stoffumwandlungen.

## Stoffliche Exergie

Ein offenes System im thermischen Gleichgewicht ( $T = T_u$ ) mit der Umgebung besitzt nur noch stofflich-chemische und mechanische Exergie:

$$(dEx)_{T_u} = \left(1 - \frac{T_u}{T_u}\right)^0 dH + \frac{T_u}{T_u} V dp + \frac{T_u}{T_u} \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i \quad (2.70)$$

$$(dEx)_{T_u} = V dp + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i \quad (2.71)$$

Das mechanische Gleichgewicht ist erreicht, sobald der Systemdruck  $p$  dem Umgebungsdruck  $p_u$  entspricht. Bei Mehrkomponentensystemen muss dabei berücksichtigt werden, dass der Systemdruck  $p$  der Summe der Partialdrücke der Komponenten entspricht. Auch Partialdruckdifferenzen stellen ein

Arbeitspotential dar. Zur Vereinfachung wird ein System ohne chemische Reaktionen (Stoffumwandlung  $dn_i = 0$ ) betrachtet:

$$(dEx)_{T_u, n} = V dp + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i \quad (2.72)$$

$$\begin{aligned} &= V \sum_i dp_i \\ &= \sum_i \frac{n_i RT_u}{p_i} dp_i \\ &= RT_u \sum_i \frac{n_i}{p_i} dp_i \end{aligned} \quad (2.73)$$

Substituiert man die Änderung der Partialdrücke durch  $dp_i = p dx_i + x_i dp$  erhält man:

$$(dEx)_{T_u, n} = V dp = RT_u \sum_i \frac{n_i}{p_i} (p dx_i + x_i dp) \quad (2.74)$$

$$= RT_u \sum_i \frac{n_i}{x_i} dx_i + RT_u \sum_i \frac{n_i}{p} dp \quad (2.75)$$

$$= RT_u \sum_i \frac{n_i}{x_i} dx_i + RT_u n \frac{1}{p} dp \quad (2.76)$$

Die Integration von Gleichung (2.76) liefert:

$$(Ex)_{T_u, n} = RT_u n \ln \frac{p}{p_u} + RT_u \sum_i n_i \ln \frac{x_i}{x_{i,u}} \quad (2.77)$$

Darin beschreibt der erste Term Exergie infolge des Druckunterschiedes und der zweite Term Exergie infolge von Konzentrationsdifferenzen. Ein System, dessen Druck im mechanischen Gleichgewicht mit der Umgebung steht, kann bezüglich der Partialdrücke, sprich Konzentrationsunterschiede, dennoch stoffliche Exergie besitzen:

$$Ex_{st} = RT_u \sum_i n_i \ln \frac{x_i}{x_{i,u}} \quad (2.78)$$

Die stoffliche Exergie nach Gleichung (2.78) kann auch über die freie Enthalpie bestimmt werden. Die Exergie eines offenen Systems ist nach Gleichung (2.65) gegeben durch die Differenz der freien Enthalpie des Systems zu der freien Enthalpie des Systems im Gleichgewicht mit der Umgebung bei isothermer Prozessführung:

$$(Ex)_{T_u} = (\Delta G)_{T_u} = \sum_{i=1}^k \mu_i n_i - \left( \sum_{i=1}^k \mu_i n_i \right)_u \quad (2.79)$$

Mit dem Realgas-Ansatz für das chemische Potential nach Gleichung (2.18) und der Annahme, dass die Stoffmengen erhalten bleiben (es findet keine Reaktion statt) folgt:

$$\begin{aligned}
 (Ex)_{T_u, n} &= \sum_{i=1}^k \left( \mu_i^\circ(T_u) + RT_u \ln p/p^\circ + RT_u \ln a_i \right) n_i \\
 &\quad - \sum_{i=1}^k \left( \mu_i^\circ(T_u) + RT_u \ln p_u/p^\circ + RT_u \ln a_{i,u} \right) n_i \\
 &= \sum_{i=1}^k \left( \Delta \mu_i^\circ(T_u) + RT_u \ln \frac{p}{p_u} + RT_u \ln \frac{a_i}{a_{i,u}} \right) n_i
 \end{aligned} \tag{2.80}$$

$$(Ex)_{T_u, p_u, n} = RT_u \sum_i n_i \ln \frac{a_i}{a_{i,u}} \tag{2.81}$$

Verhalten sich die Komponenten ideal, folgt mit  $a_i = x_i$  auch hier:

$$Ex_{st} = RT_u \sum_i n_i \ln \frac{x_i}{x_{i,u}} \tag{2.78}$$

Die so bestimmte Arbeitsfähigkeit infolge von Konzentrationsunterschieden entspricht im umgekehrten Fall dem Aufwand der mindestens zu tätigen ist, um aus der Umgebung ein System mit der entsprechenden Reinheit zu gewinnen.

## Chemische Exergie

Nach Abschnitt 2.1.2 ist eine chemische Reaktion eine Stoffumwandlung, die von einer Wärmetönung begleitet sein kann. Reagiert das System exergon, so existiert ein Gleichgewichtszustand, der durch ein Minimum der freien Enthalpie gekennzeichnet ist. Das System kann also Energie<sup>7</sup> abgeben und so einen niedrigeren energetischen Zustand erreichen. Dieses Bestreben kann dazu benutzt werden Arbeit zu leisten. Beispielsweise kann Wasserstoff mit Sauerstoff zu Wasser reagieren. Findet diese Reaktion in der Form einer Verbrennung statt, so wird das Arbeitspotential als Wärme erkenntlich. Es ist aber durch den Einsatz von Technik möglich, dieses Arbeitspotential direkt zu nutzen, ohne den Umweg über die Energieform Wärme. Eine Brennstoffzelle macht das Arbeitspotential der Wasserstoffoxidation direkt elektrisch nutzbar (auch schon bei 25 °C).

Für eine Zustandsänderung, die bei konstanter Temperatur und Druck durchgeführt wird, ist die Exergie durch die freie Enthalpie gegeben (Gleichung (2.65)):

$$(dEx)_{T_u} = (dG)_{T_u} \tag{2.82}$$

$$= V dp + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i \tag{2.83}$$

<sup>7</sup> freie Enthalpie

Der erste Term wurde schon als die stoffliche Exergie (2.76) identifiziert. Da es durch die chemische Reaktion zu einer Änderung der Stoffmengenanteile kommt, ist jede chemische Reaktion auch mit der Änderung von stofflicher Exergie verbunden und darum ist die Definition einer stofflich-chemischen Exergie sinnvoll. Bei bekannter Reaktionsgleichung kann man die Stoffmengenänderung durch die Umsatzvariable und die Affinität ausdrücken (vgl. Gleichung (2.21)):

$$(dEx)_{T_u} = dEx_{st} - \mathcal{A}_r(T_u) d\xi \quad (2.84)$$

Die rein chemische Exergie ist damit durch die Affinität einer Reaktion geben:

$$dEx_{ch} = -\mathcal{A}_r(T_u) d\xi \quad (2.85)$$

$$Ex_{ch} = -\mathcal{A}_r(T_u) \quad (2.86)$$

Mit der Affinität nach Gleichung (2.34) folgt für die chemische und die stofflich-chemische Exergie:

$$Ex_{ch} = \mathcal{A}_r^\circ(T_u) + RT_u \ln \prod_{i=1}^k a_i^{\nu_i} \cdot \left( \frac{p_u}{p^\circ} \right)^{\sum_{i=1}^k \nu_i} \quad (2.87)$$

$$Ex_{st\&ch} = Ex_{st} + Ex_{ch} \quad (2.88)$$

$$Ex_{st\&ch} = RT_u \sum_i n_i \ln \frac{x_i}{x_{i,u}} + \mathcal{A}_r^\circ(T_u) + RT_u \ln \prod_{i=1}^k a_i^{\nu_i} \cdot \left( \frac{p_u}{p^\circ} \right)^{\sum_{i=1}^k \nu_i} \quad (2.89)$$

Liegen die Komponenten bezüglich der chemischen Reaktion unter Standardbedingungen ( $a_i = x_i = 1$ ,  $p_u = p^\circ$ ) vor so folgt die Exergie einer chemischen Reaktion zu:

$$Ex_{st\&ch} = RT_u \sum_i n_i \ln \frac{1}{x_{i,u}} + \mathcal{A}_r^\circ(T_u) \quad (2.90)$$

Im reversiblen Fall besteht sie aus der, durch die Minimierung der freien Enthalpie abgegebenen, freien Enthalpie und dem Arbeitspotential in Folge der Konzentrationsunterschiede der Produkte mit dem Umgebungszustand. In Tabelle 2.2 sind Brennwert, Heizwert und die Exergie verschiedener Stoffe zum Vergleich gegeben. Für die Berechnung der Exergie wurden bei Brennstoffen entsprechende Verbrennungsreaktionen berücksichtigt.

### Nutzung chemischer Exergie (Nernst-Gleichung)

Ein Beispiel für die technische Nutzung von chemischer Exergie folgt aus der Betrachtung einer Redoxreaktion. Eine Redoxreaktion ist gekennzeichnet durch die Übertragung von Elektronen. Diesen Elektronenfluss kann man als einen zum Stoffmengenumsatz proportionalen Stromfluss interpretieren. Es kann folglich für jeden Formelumsatz Nutzarbeit gewonnen werden. Der Betrag dieser Arbeit hängt von der sich einstellenden elektrischen Spannung ab und die wiederum entspricht der treibenden Kraft der Reaktion, der Affinität.



**Tabelle 2.2:** Vergleich des Brennwertes, des Heizwertes und der Exergie verschiedener Stoffe. Bei Brennstoffen wurden für die Bestimmung der Exergie die entsprechenden Verbrennungsreaktionen berücksichtigt. Berechnet mit Stoffdaten aus *NIST-JANAF thermochemical tables*[33].

	Brennwert kJ mol <sup>-1</sup>	Heizwertwert kJ mol <sup>-1</sup>	Exergie <sup>a</sup> kJ mol <sup>-1</sup>
Wasserstoff	283,6	239,9	235,2
Methan	887,8	800,2	830,2
Kohlenstoffmonoxid	282,2	282,2	275,3
Sauerstoff	0	0	3,96
Kohlenstoffdioxid	0	0	20,1
Stickstoff	0	0	0,7
Wasser	0	0	0

<sup>a</sup> Umgebungsmodell nach Abschnitt 2.1.3.

Die elektrische Arbeit ist definiert als die Arbeit, die nötig ist, um eine elektrische Ladung entgegen oder mit einer elektrischen Spannung zu verschieben.

$$W_{el} = Q_{el} \cdot U_{el} \quad (2.91)$$

$$= Q_{el} \cdot \Delta E \quad (2.92)$$

$$= z_e F \cdot \Delta E \quad (2.93)$$

Fordert man, dass die gesamte Exergie eines Systems durch einen reversiblen Prozess in elektrische Arbeit gewandelt wird, so gilt:

$$Ex = z_e F \Delta E \quad (2.94)$$

Berücksichtigt man nur die chemische Exergie (2.87) ( $T = T_u$ ,  $p = p_u$ ):

$$z_e F \Delta E = Ex_{ch} \quad (2.95)$$

$$= \mathcal{A}_r^\circ(T_u) + RT_u \ln \prod_{i=1}^k a_i^{v_i} \cdot \left( \frac{p_u}{p^\circ} \right)^{\sum_{i=1}^k v_i} \quad (2.96)$$

und entspricht der Druck  $p_u$  dem Druck im Standardzustand, so folgt die Potentialdifferenz mit:

$$\Delta E = \frac{\mathcal{A}_r^\circ(T_u)}{z_e F} + \frac{RT_u}{z_e F} \ln \prod_{i=1}^k a_i^{v_i} \quad (2.97)$$

Wobei der erste Term auf der rechten Seite eine Konstante darstellt: die Differenz der Standardelektrodenpotentiale  $\Delta E^\ominus$ , welche wie auch die Standardaffinität<sup>8</sup> tabelliert ist.

$$\Delta E = \Delta E^\ominus + \frac{RT_u}{z_e F} \ln \prod_{i=1}^k a_i^{v_i} \quad (2.98)$$

Gleichung (2.98) ist als Nernst-Gleichung bekannt und erlaubt die Beschreibung der Konzentrationsabhängigkeit (Aktivitätsabhängigkeit) des Elektrodenpotentials einer Redoxreaktion [45].

Nun kann eine Verbindung zwischen der elektrischen Leistung und der chemischen Exergie hergestellt werden. Hierbei handelt es sich um eine Beziehung für einen theoretischen, reversiblen Prozess. Sobald ein realer Strom fließt kommt es beispielsweise zu ohmschen Verlusten in Form von Joulescher Wärme, die hier nicht berücksichtigt sind:

$$P_{el} = I \cdot \Delta E \quad (2.99)$$

$$P_{el} = I \cdot \frac{Ex_{ch}}{z_e F} \quad (2.100)$$

Prinzipiell ist es auch möglich, den Prozess der Wandlung von chemischer Exergie in Arbeit umzukehren. Dabei wird durch den Einsatz von Exergie eine Stoffumwandlung erzwungen. Die chemische Exergie des resultierenden Systems nimmt dabei zu. Die Elektrolyse von Wasser ist ein Beispiel für diesen Vorgang. Elektrische Energie wird verwendet, um Wasser in Wasserstoff und Sauerstoff zu zerlegen und so ein System mit chemischer Arbeitsfähigkeit zu erhalten. Hierdurch ist es möglich, Exergie dauerhaft zu speichern (P2G<sup>9</sup>).

### Thermische Exergie und der Wirkungsgrad einer Wärmekraftmaschine

Für ein geschlossenes System, welches nur über Wärme Energie an die Umgebung übertragen kann, ist die Exergie gegeben durch Gleichung (2.59):

$$\begin{aligned} (dEx)_{\text{geschlossen}, V_u, n_u} &= \left(1 - \frac{T_u}{T}\right) dU - \cancel{\frac{T_u}{T} p dV} + \cancel{\frac{T_u}{T} \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i} \\ (dEx)_{\text{geschlossen}, V_u, n_u} &= \left(1 - \frac{T_u}{T}\right) dU = \left(1 - \frac{T_u}{T}\right) dQ \end{aligned} \quad (2.101)$$

Wird die Temperatur dieses Systems durch einen weiteren reversiblen Prozess konstant gehalten, lässt sich ein einfaches Verhältnis von Exergiestrom zu Wärmestrom bilden. Dieses Verhältnis ist als Carnot-

<sup>8</sup> als Standardreaktionsenthalpie

<sup>9</sup> Power to Gas

Wirkungsgrad bekannt [44, 46] und liefert den maximal möglichen Wirkungsgrad bei der Umwandlung von Wärme in technische Arbeitsfähigkeit, wie sie in einer Wärmekraftmaschine stattfindet:

$$\eta_{\text{Carnot}} = \frac{d\dot{E}x}{d\dot{Q}} = \left(1 - \frac{T_u}{T_{\text{System}}}\right) \quad (2.102)$$

Verluste wie etwa bei der Wärmebereitstellung in einem Kessel werden nicht berücksichtigt. Folglich gibt der in Abbildung 2.4 dargestellte Carnot-Wirkungsgrad nur die Qualität der Wandlung von Wärme in Exergie an. Betrachtet man den Carnot-Wirkungsgrad von aktuellen Kraftwerken mit Frischdampftemperaturen oberhalb von 600 °C erhält man Werte von 70 %. Der Gesamtwirkungsgrad einer Wärmekraftmaschine liegt aber deutlich darunter. Verluste durch die Verbrennung und die Wärmeübertragung im Kessel haben eine Höhe von etwa 30 % bis 50 % der Exergie des Brennstoffes [44, 47, 48]. Der Gesamtwirkungsgrad von aktuellen Kraftwerken liegt bei 40 % bis 47 % [46, 49].

### Chemische Exergie und der Wirkungsgrad einer Brennstoffzelle

Analog zur Wandlung von Wärme in nutzbare Energie ist ein System denkbar, in dem eine chemische Reaktion abläuft und dadurch nutzbare Energie gewonnen wird. Um die treibende Kraft dieses Arbeitspotentials aufrecht zu erhalten, muss dem System auch hier reversibel Enthalpie zugeführt werden. Das Verhältnis von zugeführter Enthalpie zu erhaltener Exergie ist wiederum ein Wirkungsgrad: Maximale gewinnbare Arbeit zu gesamter Energieänderung.

$$\left(\frac{\partial Ex}{\partial H}\right)_{T,p} = \frac{\left(\frac{\partial Ex}{\partial \xi}\right)_{T,p}}{\left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{T,p}} = \frac{Ex_{ch}}{\Delta_r H} \Rightarrow \eta_{BZ} = \frac{-\mathcal{A}_r}{\Delta_r H} \quad (2.103)$$

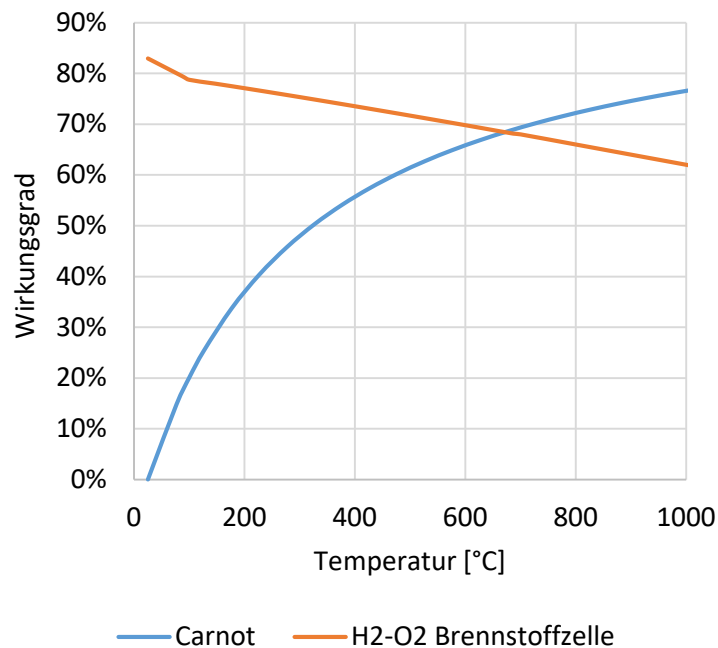
### Vergleich des exergetischen Wirkungsgrades einer Brennstoffzelle mit dem eines konventionellen Kraftwerkes

Typischerweise wird zum Vergleich der beiden Energiewandler-Typen ein Diagramm wie in Abbildung 2.4 herangezogen [50]. Dabei wird der thermische Wirkungsgrad einer  $H_2$ - $O_2$ -Brennstoffzelle mit dem Carnot-Wirkungsgrad verglichen. Der Carnot-Wirkungsgrad bewertet aber nur die Wandlung von Wärme in Arbeit und berücksichtigt keine Verluste, die bei der Freisetzung der Wärme anfallen (z.B. bei der Verbrennung, Wärmeübertragung).

Eine detailliertere Betrachtung führt zu Abbildung 2.5. Hierbei ist die Basis für beide Energiewandlungsprozesse gleich: der Exergieinhalt von Methan.

In Abbildung 2.5 werden zwei Prozesse zur Gewinnung der technischen Arbeitsfähigkeit eines Methan-Luft-Systems verglichen: Bei dem ersten Verfahren handelt es sich um die stöchiometrische Verbrennung von Methan mit Luft und die sich anschließende Wandlung der Wärme in einer Wärmekraftmaschine. Das Verfahren wird in Abbildung 2.5 durch die vier durchgezogenen Linien repräsentiert, wobei die durchgezogene, gelbe Linie die Summe der gewonnenen Exergie darstellt.

Bei der Verbrennung wird die im Brennstoff enthaltene Exergie in innere Energie des Abgases gewandelt.



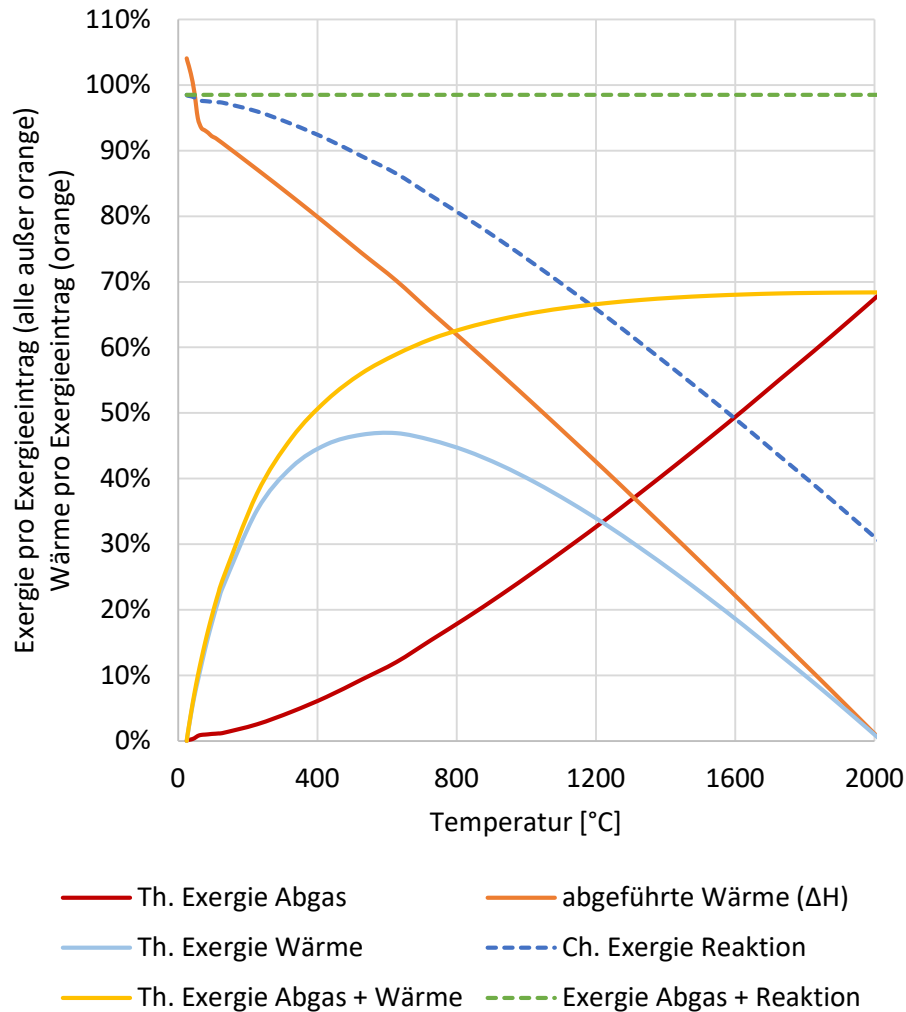
**Abbildung 2.4:** Vergleich des Wirkungsgrades einer  $H_2$ - $O_2$ -Brennstoffzelle mit dem einer Wärmekraftmaschine (Carnot-Wirkungsgrad) ( $T_u = 25^\circ\text{C}$ ). Konventionelle Kraftwerke können obere Prozesstemperaturen von  $650^\circ\text{C}$  erreichen[46, 49]. Der Knick bei  $100^\circ\text{C}$  im Verlauf des Wirkungsgrades der Brennstoffzelle entsteht durch das Überschreiten des Taupunktes von Wasser.

Die Systemtemperatur, bei der dies geschieht, ist auf der Abszisse aufgetragen. Für alle Systemtemperaturen unterhalb der adiabaten Verbrennungstemperatur von ca.  $2000^\circ\text{C}$  [51, 52] muss dem System Wärme entzogen werden, um die Temperatur des Systems konstant zu halten. Bei der adiabaten Verbrennungstemperatur wird die gesamte gewonnene Wärme genutzt, um das System aufzuheizen. In diesem Punkt wird keine Heizleistung (durchgezogen orange) abgeführt. Die Exergie befindet sich hier in der hohen Abgastemperatur (durchgezogen rot). Bei Systemtemperaturen unterhalb der adiabaten Verbrennungstemperatur kommt zur thermischen Exergie des Abgases (durchgezogen rot) noch die Exergie der Heizleistung (durchgezogen grau) hinzu. Die abgeführte Heizleistung in Form von Enthalpie ist als durchgezogene orangene Kurve dargestellt. Die thermische Exergie dieser Heizleistung als durchgezogene graue Kurve. Bei niederen Temperaturen wird viel Heizleistung gewonnen. Diese hat auf Grund der niedrigen Temperatur allerdings fast keine Exergie.

Die Summe aus thermischer Exergie des Abgases und der thermischen Exergie der Heizleistung ist in durchgezogen gelb dargestellt und läuft gegen einen Grenzwert, der etwa 70 % der Exergie des Brennstoffs entspricht und den maximalen exergetischen Wirkungsgrad einer Wärmekraftmaschine basierend auf der Methanverbrennung darstellt [44].

Die zweite Prozessvariante besteht aus der direkten Nutzung der Exergie des Brennstoffes durch eine Brennstoffzelle. Auch hier verschiebt sich bei Erhöhung der Systemtemperatur (Abszisse) die freigesetzte Exergie hin zur thermischen Exergie des Abgases. Hierdurch wird die Exergie, die durch die chemische Reaktion nutzbar werden kann (gestrichelt-blau), reduziert.

Vergleicht man nun direkt die Nutzung der chemischen Exergie (gestrichelt-blau) mit der gesamten ther-



**Abbildung 2.5:** Gewinnung der Arbeitsfähigkeit aus einem Methan-Luft System: durchgezogene Linien - Wärmekraftmaschine (Überführung in thermische Exergie), gestrichelte Linien - direkte Nutzung der chemischen Exergie.

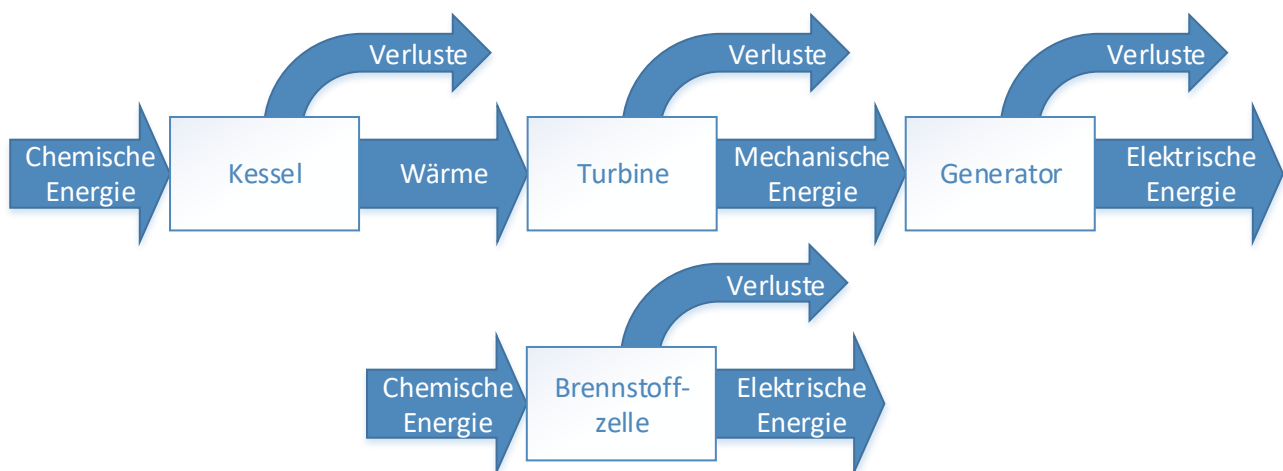
mischen Exergie des Konkurrenz-Prozesses, wird ersichtlich, dass bis etwa 1200 °C die Exergiewandlung der Brennstoffzelle effizienter ist.

Theoretisch besitzt auch das heiße Abgas der Brennstoffzelle Exergie. Würde man diese durch eine der Brennstoffzelle nachgeschaltete Wärmekraftmaschine nutzbar machen, so hätte der Prozess über den gesamten Temperaturbereich den theoretisch maximalen Wirkungsgrad (gestrichelt-grün). Der geringe Offset zur 100 %-Linie besteht aus dem Verlust durch die nicht genutzte stoffliche Exergie.

## 2.2 Die Brennstoffzelle als Energiewandler

Durch eine Brennstoffzelle wird die in einem Brennstoff gebundene, chemische Energie in nutzbare elektrische Energie überführt. Eine Brennstoffzelle ist folglich ein Energiewandler. In dieser Funktion ähnelt sie einem Verbrennungsmotor oder einem Kraftwerk. Auch ein Kraftwerk wandelt die in Kohle gespeicherte chemische Energie in elektrische Energie um. Auf der Physikebene unterscheiden sich Brennstoffzelle und Kraftwerk allerdings fundamental. Wie in Abbildung 2.6 dargestellt wird, besteht die Energiewandlung in einem Kraftwerk aus mehreren Wandlungsschritten, die jeweils mit Energieverlusten behaftet sind. Dabei wird ein Brennstoff zunächst verbrannt und so die chemisch gebundene Energie als Wärme freigesetzt. Diese wird durch Wärmeübertragung an ein Prozessmedium abgegeben, welches dabei verdampft. Das aufgeheizte Prozessgas wird im Anschluss über eine Turbine entspannt und so mechanische Rotationsenergie gewonnen. Diese wird in einem Generator in elektrische Energie gewandelt. Dabei ist im Besonderen die Effizienz der Wandlung von Wärme in mechanische Energie (Wärmekraftmaschine) thermodynamisch limitiert (vgl. Carnot Wirkungsgrad 2.1.3). Das Prozessmedium wird nach der Entspannung kondensiert und im Kreislauf im Kessel wieder verdampft. Dieser Kreisprozess stellt den konventionellen und großtechnisch eingesetzten Energiewandlungsprozess zur Stromerzeugung dar.

Im Gegensatz hierzu überführt eine Brennstoffzelle die chemisch gebundene Energie direkt in elektrische Energie. Dies geschieht durch eine elektrochemische Reaktion [2.1]<sup>10</sup> ohne weitere Wandlungsschritte. Die chemisch gebundene Energie wird dabei nicht in Wärme überführt. Darum wird der Prozess auch als „kalte Verbrennung“ bezeichnet. Eine Brennstoffzelle ist im Gegensatz zu einer Wärmekraftmaschine nicht durch den Carnot-Wirkungsgrad (Gleichung (2.102)) limitiert.



**Abbildung 2.6:** Energiewandlungskette von einem Kraftwerk und einer Brennstoffzelle.

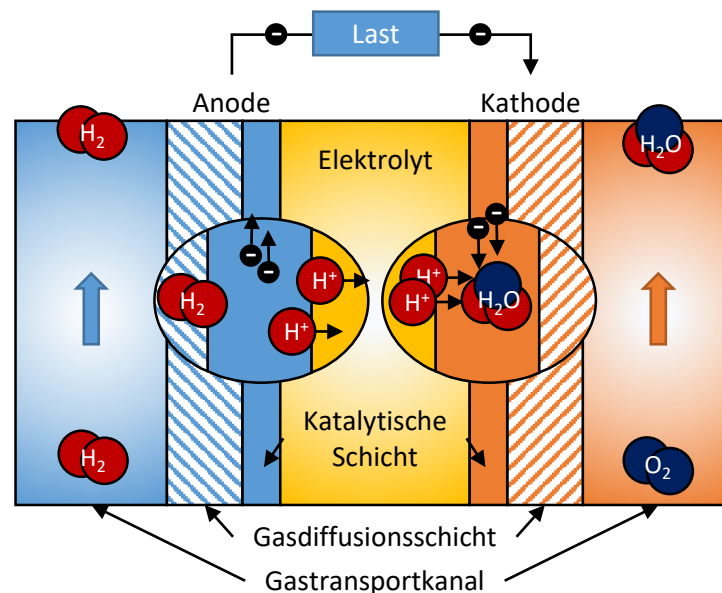
<sup>10</sup> Reaktionsnummer in eckigen Klammern

### 2.2.1 Funktionsprinzip einer Brennstoffzelle

Die chemische Reaktion [2.1] stellt die Globalreaktion dar, wie sie in einer Wasserstoff-Luft-Brennstoffzelle abläuft.



Über die Exergie der Reaktion lässt sich die maximale Arbeitsfähigkeit des Prozesses bestimmen. Der theoretische Wirkungsgrad übersteigt den einer Wärmekraftmaschine deutlich, wie in Abschnitt 2.1.3 dargestellt wurde. Im Praxisbetrieb kommt es allerdings zu realen Ausgleichsprozessen und somit zu Verlusten. Diese Verluste treten bei allen Bauarten auf, variieren aber in Höhe und Verteilung. Einen Überblick über verschiedene Brennstoffzellenbauarten gibt Tabelle 2.3, ausführlicher werden die verschiedenen Brennstoffzellentypen in [50, 53, 54] präsentiert. Das Funktionsprinzip wird in anhand von Abbildung 2.7 verdeutlicht. Vereinfachend lässt sich festhalten, dass das Arbeitspotential des Treibstoffes (Wasserstoff) gewonnen wird, ohne ihn zu „verbrennen“ und somit ohne die zusätzliche Wandlung in die Energieform Wärme. Für jeden Brennstoffzellentyp und den entsprechenden Treibstoff lässt sich über die



**Abbildung 2.7:** Funktionsprinzip einer PEM Brennstoffzelle: Wasserstoff durchströmt den Transportkanal und trifft auf die Anode an der er dissoziiert. Die Protonen wandern durch die ionenleitfähige Elektrolyt-Membran während die Elektronen über den elektrischen Leiter geführt werden und dabei Arbeit verrichten. Auf der Kathodenseite der Membran findet die zweite Redoxreaktion statt. Protonen, Elektronen und Sauerstoff reagieren zu Wasser.

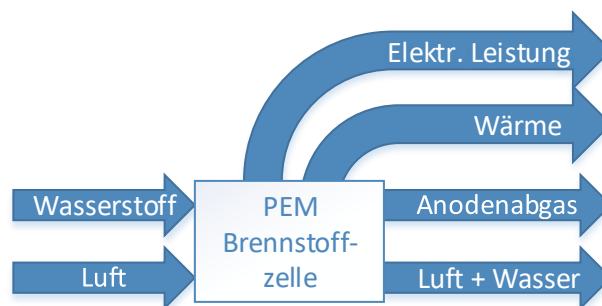
Thermodynamik ein exergetisches Potential bestimmen. Abweichungen, also Verluste, entstehen durch Irreversibilität bei den Ausgleichsprozessen und führen zu Abwärme. Diese Verluste treten zwar auch beispielsweise in einer Turbine in Form von Reibungs- und Leckageverlusten auf, da eine Brennstoffzelle aber nicht Carnot-limitiert ist, lassen sie sich durch konstruktive Maßnahmen und entsprechende Kosten stark reduzieren. Abbildung 2.8 zeigt ein Blockdiagramm mit den Ein- und Ausgangsströmen einer Brennstoffzelle. Neben der Verlustleistung in Form von Abwärme, ist auch das Anodenabgas von Bedeutung. Dieses enthält noch Treibstoff, da eine vollständige Umsetzung innerhalb der Brennstoffzelle zu

**Tabelle 2.3:** Brennstoffzellenbauarten und Vergleich einiger Konstruktions- und Betriebsparameter [50].

	NT PEMFC	HT PEMFC	SOFC
Betriebstemperatur	80 °C	160 °C	600-1000 °C
Ionenleiter	Nafion®	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Oxidkeramik
Ladungsträger	H <sup>+</sup>	H <sup>+</sup>	O <sup>2-</sup>
Aktive Spezies Anode	Pt	Pt	Ni
Aktive Spezies Kathode	Pt	Pt	(La,Sr)MnO <sub>3</sub>
Strömungskanäle	Graphit	Graphit	Keramik

Konzentrationsüberspannung und beschleunigter Degradation führen würde [55–57].

Auf eine ausführliche Analyse der Ausgleichsprozesse und Transportvorgänge innerhalb einer Brenn-



**Abbildung 2.8:** Blockdiagramm einer Brennstoffzelle: die im Wasserstoffstrom gebundene chemische Energie wird direkt in elektrische Leistung und Abwärme gewandelt.

stoffzelle wird an dieser Stelle verzichtet, allerdings wird in *Modelling of the vapour–liquid equilibrium of water and the in situ concentration of H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> in a high temperature proton exchange membrane fuel cell*[58] ein 2D-FEM Modell einer HT-PEM-FC mit detaillierter Beschreibung des Elektrolyt-Haushalts vorgestellt. Aus dieser Analyse, die auch das Langzeitverhalten berücksichtigt [58, 59], wurden die im weiteren Verlauf dieser Arbeit vereinfachten Brennstoffzellenmodelle abgeleitet. Eine besondere Stellung nimmt dabei die Bauart der Protonen Austausch Membran (PEM) Brennstoffzelle ein. Die PEM stellt den am meisten verbreiteten Brennstoffzellentyp dar und wurde in der Niedrigtemperatur- und der Hochtemperaturvariante am hiesigen Fachgebiet Thermische Verfahrenstechnik intensiv untersucht [60, 61]. Im weiteren Verlauf der Arbeit wird nur die Bauart der Protonen Austausch Membran (PEM) Brennstoffzelle genauer betrachtet.

Ein besonders wichtiger Unterschied der verschiedenen Bauarten besteht in der Toleranz von Katalysatorgiften wie Kohlenstoffmonoxid. Dieses Merkmal gewinnt gerade beim Betrieb mit reformiertem Wasserstoff an Bedeutung.



---

### 2.2.2 Kohlenstoffmonoxidvergiftung

---

Der Wirkmechanismus der Kohlenstoffmonoxidvergiftung ist die Besetzung der Katalysatoroberfläche durch Kohlenstoffmonoxid. Diese Fläche steht dann für die angestrebte Oxidation von Wasserstoff nicht mehr zur Verfügung.



Das Adsorptionsgleichgewicht, Reaktion [2.2], ist dabei temperaturabhängig und verschiebt sich bei steigender Temperatur zur Desorption, so dass die Besetzung aktiver Zentren mit der Temperatur sinkt. Aus diesem Grund ist die konventionelle PEM-Brennstoffzelle, die bei Temperaturen von etwa 70 °C betrieben wird, sehr anfällig für die Kohlenstoffmonoxidvergiftung. Bei platinbasierten Anoden muss der Kohlenstoffmonoxidanteil kleiner als 10 PPM sein [62–66]. Durch den Einsatz von koimprägnierten Katalysatoren, wie Pt-Ru, lässt sich die Toleranz auf etwa 30 PPM erhöhen [62].

Bei Mitteltemperatur-Brennstoffzellen (HT-PEM) liegt die Betriebstemperatur bei etwa 150 °C bis 170 °C. Sie sind gegenüber Kohlenstoffmonoxid bis zu Konzentrationen von etwa 1 vol. % bis 3 vol. % tolerant [65, 67–69]. Für eine solche Brennstoffzellenbauart wurde in [70] die Kohlenstoffmonoxidvergiftung durch eine CFD-Simulation untersucht.

Der gleiche Mechanismus, die bevorzugte Adsorption von Kohlenstoffmonoxid an Platin, wird auch bei der selektiven Oxidation von Kohlenstoffmonoxid aus einem Wasserstoffstrom genutzt (vgl. Abschnitt 2.4.6).

Eine Kohlenstoffmonoxidvergiftung kann auch auftreten, obwohl ein Stoffstrom von Kohlenstoffmonoxid gereinigt wurde und nun stattdessen Kohlenstoffdioxid enthält. Dieses ist zwar für sich inert, kann aber durch die Umkehrreaktion der Wassergas-Shift-Reaktion [2.20] zu Kohlenstoffmonoxid umgewandelt und so wiederum eine Kohlenstoffmonoxidvergiftung auslösen [71, 72].

## 2.3 Wasserstoff

Wasserstoff ist das kleinste und leichteste Element und besitzt eine unerreicht hohe gravimetrische Energiedichte von  $33,6 \text{ kWh kg}^{-1}$ .<sup>11</sup> Dadurch zeichnet er sich als hervorragender Energieträger aus. Ein Lithium-Ionen-Akkumulator erreicht im Vergleich dazu nur eine Energiedichte von  $\approx 0,3 \text{ kWh kg}^{-1}$  [73]. Wasserstoff kann thermisch verwertet, sprich verbrannt, aber auch in einer Brennstoffzelle effizient ver-

**Tabelle 2.4:** Vergleich der gravimetrischen und volumetrischen Energiedichte von Energieträgern.

	gravimetrisch $\text{kWh kg}^{-1}$	volumetrisch $\text{kWh l}^{-1}$
Wasserstoff STP	33,6	0,003
Wasserstoff 700 bar	33,6	1,3
Erdgas STP	18,8	0,01
Benzin	11,6	8,5
Diesel	11,8	9,7
Li-Ionen-Akkumulator	0,3 [73]	0,5 [74]
Bleiakkumulator	0,04 [74]	0,1 [74]

stromt werden. Dabei wird die in ihm gebundene chemische Energie in elektrische Energie gewandelt und nutzbar gemacht. Als Produkt entsteht dabei Wasser:



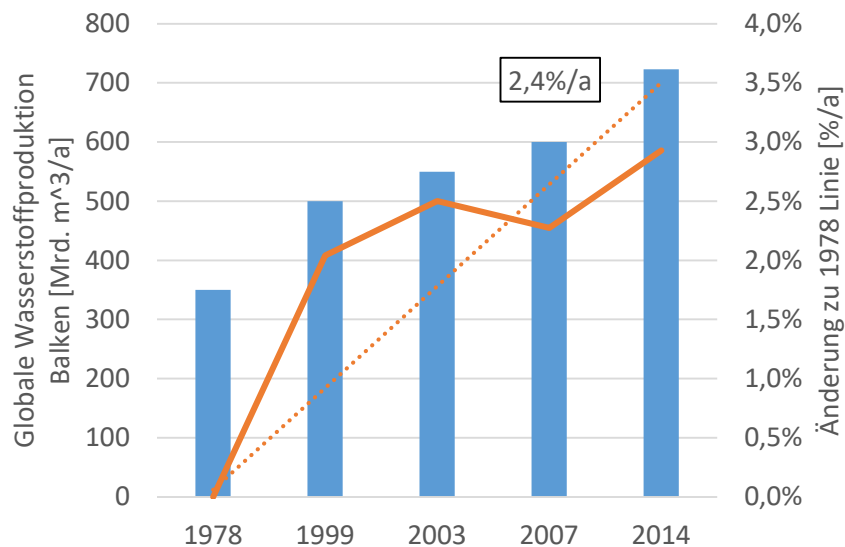
Wasserstoff ist als Bestandteil von Wasser eines der auf der Erde am häufigsten vorkommenden Atome. Elementar wird er jedoch nicht vorgefunden. Es ist jedoch unter Energieaufwand möglich, Wasserstoff aus Wasser zu gewinnen. Somit stellt der Wasservorrat auf der Erde eine schier unendliche Quelle an Wasserstoff dar. Auch ist ein einfacher Wasserstoff-Wasser-Kreislauf denkbar. Die Möglichkeit, diesen Kreislauf durch regenerative Energiequellen anzutreiben, ist die Grundlage des Wasserstoffwirtschafts-systems [25, 75–80]. Aufgrund seiner Rolle als Energieträger und Speicher, aber auch durch die Bestre-bung in Treibstoffen das Wasserstoff-zu-Kohlenstoff-Verhältnis zu erhöhen [78], wird für Wasserstoff in der Zukunft ein weltweiter starker Anstieg der Nachfrage erwartet [27, 78, 81, 82].

Daten zur Wasserstoffproduktion werden nicht erhoben. Brown schätzt die aktuelle Jahresproduktion auf  $>700 \text{ Mrd m}^3 \text{ a}^{-1}$  [83]. Allerdings sind diese Werte nicht sonderlich belastbar. Er hält eine Schwankung der Zahlen um den Faktor 10 für möglich [83].

- Wasserstoff fällt an vielen Standorten als sekundäres Nebenprodukt an und wird vor Ort (ther-misch) verwertet,
- er wird als Vorprodukt für die Ammoniak- und Methanolsynthese produziert,
- nur ein geringer Teil wird tatsächlich gehandelt.

<sup>11</sup> Die geringe molare Masse führt zu einer geringen Dichte, die wiederum zu einer sehr geringen volumetrischen Energie-dichte führt.

Wasserstoff eignet sich sehr gut als Energiespeicher, stellt aber selbst keine Primärenergiequelle dar und muss unter Energieaufwand produziert werden.



**Abbildung 2.9:** Globale Wasserstoffproduktion: 1977 [75, 78], 1999 [84], 2000 [85], 2003 [86], 2007 [76, 87, 88], 2014 [83]. Im Jahr 2014 betrug die globale Wasserstoffproduktion 720 Mrd m³ a<sup>-1</sup> und damit etwa 2 % des Primärenergiebedarfs [89]. Im Vergleich dazu entspricht der Anteil von Erdgas am Primärenergiebedarf 20,2 % [90].

### Methoden der Wasserstofferzeugung

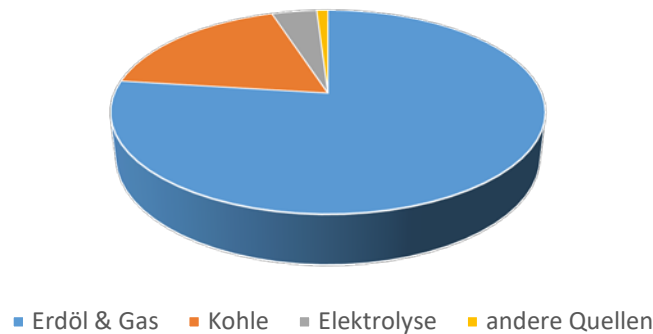
Die Verfahren zur Herstellung von Wasserstoff unterscheiden sich nach Rohstoff und Energiebedarf. Als Rohstoff werden hauptsächlich Kohlenwasserstoffe wie Erdöl und Erdgas eingesetzt. Eine Alternative hierzu stellt Wasser als oxidierte Form des Wasserstoffs dar. Zur Deckung des Energiebedarfs kommen konventionelle Primärenergiequellen, aber auch regenerative Energien wie Sonnenenergie oder geologische Energie infrage. Kohlenwasserstoffe wie Erdgas stellen dabei die Besonderheit dar, dass sie gleichzeitig Rohstoff- und Energielieferant sind.

Die Frage nach der Herkunft des Wasserstoffs ist entscheidend bei der ökologischen Bewertung dieses Energieträgers. 2012 wurden 77 % des Wasserstoffs aus Erdgas oder Öl gewonnen [91]. Die Elektrolyse spielte dabei eine untergeordnete Rolle, wie in Abbildung 2.10 dargestellt wird. Langfristig ist ein Wasserstoffwirtschaftssystem basierend auf regenerativ erzeugtem Wasserstoff aber durchaus naheliegend. Kurzzeitige Peaks bei der Verfügbarkeit von erneuerbaren Energien, wie Wind und Solarenergie, übersteigen schon seit 2012 den deutschen Strombedarf [10]. 2016 wurden 8,6 % der deutschen Stromproduktion exportiert [92]. Diese Wasserstoffversorgungsroute ist allerdings stark von den Stromkosten abhängig. Aus diesem Grund wird die Reformierung von Kohlenwasserstoffen als Wasserstoffquelle mittelfristig fortbestehen [93].

Weitere Verfahren zur Herstellung von Wasserstoff sind neben der Reformierung von Kohlenwasserstoffen und der Elektrolyse:

- Kohlevergasung
- Cracken von Kohlenwasserstoffen

## Herkunft des Wasserstoffs 2012



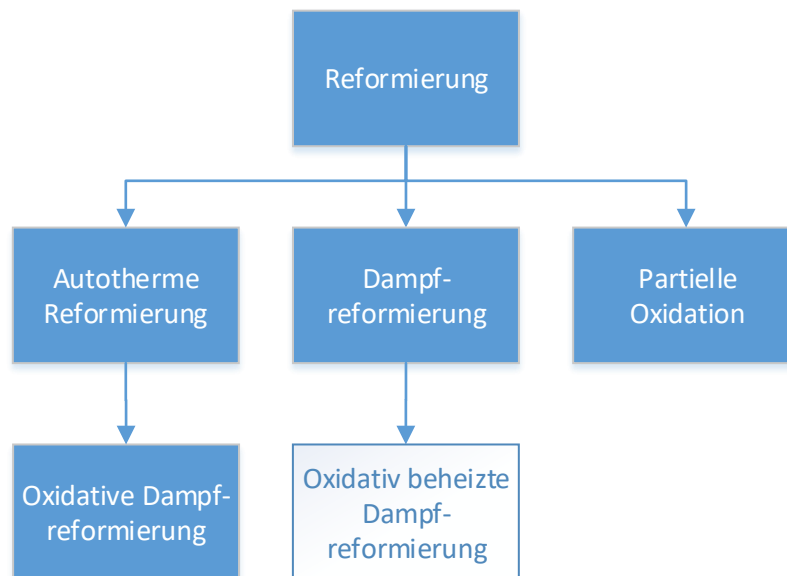
**Abbildung 2.10:** Aufteilung der Rohstoffe für die Wasserstoffproduktion im Jahre 2012 nach [91]. Der Rohstoff für die Elektrolyse ist Wasser.

- Thermische Wasserspaltung
- Kväerner-Verfahren (Lichtbogen-Verfahren)
- Wasserstoff als Nebenprodukt (Chlor-Alkali-Elektrolyse, Ethenproduktion)
- Biomassereformierung / Vergasung
- Thermochemische Verfahren
- ...

Das industriell am häufigsten, bis ausschließlich eingesetzte Verfahren (90 %) ist die Reformierung von Kohlenwasserstoffen [62, 76, 82, 91, 94]. Hierbei werden fossile Energieträger wie Erdöl und Erdgas chemisch umgewandelt und Wasserstoff als Produkt gewonnen. Dieses Verfahren ist mit für Kohlenwasserstoffe typischen Emissionen, wie z.B. Kohlenstoffdioxid, verbunden. Der Grund warum diese Verfahrensart bevorzugt wird, ist zum einen der geringe Energiebedarf. Der Kohlenstoffanteil von Erdgas oder Erdöl wird als Energielieferant verwendet und reduziert so den Energiebedarf auf 17 % bis 26 % verglichen mit der Elektrolyse. Zum anderen sind die Kosten für die Energiebereitstellung in Form von fossilen Energieträgern deutlich geringer als in der für die Elektrolyse benötigten Energieform Elektrizität.

## 2.4 Reformierung von Kohlenwasserstoffen

Die Reformierung von Kohlenwasserstoffen ist ein Überbegriff für die Synthese von Wasserstoff aus Kohlenwasserstoffen. Dabei werden prinzipiell drei Verfahren unterschieden, wie in Abbildung 2.11 dargestellt wird. Das wichtigste Unterscheidungsmerkmal ist der Energiebedarf und damit einhergehend auch die Zusammensetzung des Zulaufs. In Bezug auf den im Zulauf befindlichen Kohlenstoff werden



**Abbildung 2.11:** Einteilung der Verfahrensvarianten der Reformierung von Kohlenwasserstoffen. Oxidativ beheizte Dampfreformierung ist die Bezeichnung für die in dieser Arbeit weiterverfolgte Verfahrensvariante. Dabei wird die Dampfreformierung durch eine separate katalytische Oxidation beheizt.

bei der Reformierung das Wasser-zu-Kohlenstoff und das Luft-zu-Kohlenstoff-Verhältnis definiert. Wobei Letzteres auch durch das Sauerstoffverhältnis<sup>12</sup> ausgedrückt werden kann:

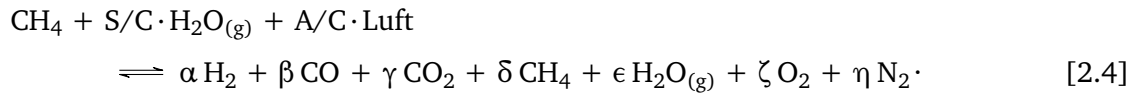
$$S/C \text{ (Steam to Carbon)} = \frac{\text{Stoffmenge Wasser}}{\text{Stoffmenge Kohlenstoff}} \quad (2.104)$$

$$A/C \text{ (Air to Carbon)} = \frac{\text{Stoffmenge Luft}}{\text{Stoffmenge Kohlenstoff}} \quad (2.105)$$

$$O_2/C \text{ (Oxygen to Carbon)} = \frac{\text{Stoffmenge Sauerstoff}}{\text{Stoffmenge Kohlenstoff}} = y_{O_2} \cdot A/C. \quad (2.106)$$

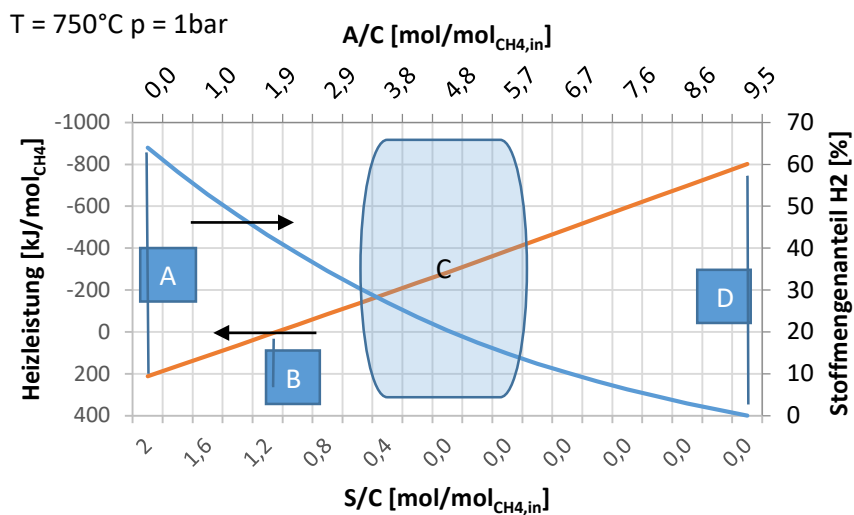
<sup>12</sup> In der Literatur findet man verschiedene Definitionen, die sich auf den atomaren oder den molekularen Sauerstoffanteil beziehen

Die allgemeine Reaktionsgleichung für die Reformierung von Methan als einfachen Kohlenwasserstoff lautet:



Bei der Reaktion handelt es sich um eine Gleichgewichtsreaktion. Dies bedeutet, dass die Zusammensetzung der Reaktionsprodukte durch das thermodynamische Gleichgewicht gegeben ist. Die stöchiometrischen Koeffizienten  $\alpha$  bis  $\eta$  lassen sich also bei gegebenen Prozessbedingungen und Kenntnis der Zulaufzusammensetzung berechnen.

Das Ziel dieser Umsetzung ist es, Wasserstoff zu produzieren. Dafür muss er aus der Kohlenwasserstoff-Verbindung gelöst werden. Dies gelingt dadurch, dass Kohlenstoff einen energetisch niedrigeren Zustand in Form eines Kohlenstoffoxids anstrebt. ( $-393,5 \text{ kJ mol}^{-1}$  in  $\text{CO}_2$  zu  $-74,6 \text{ kJ mol}^{-1}$  in  $\text{CH}_4$ ). Hierfür wird Sauerstoff benötigt. Dieser kann entweder aus der Luft oder aus dem zugegebenen Wasser(dampf) stammen. Der Einfluss der Sauerstoffquelle auf die Reformierungsreaktion ist fundamental. Kommt Luft, also elementarer Sauerstoff, zum Einsatz so gibt die Reformierungsreaktion Energie ab. Bei Wasser wird hingegen zusätzlich Energie benötigt. In Abbildung 2.12 wird der Einfluss der Sauerstoffquelle, Wasser oder Luft, auf die Wärmetönung der Reaktion sowie auf die Wasserstoffkonzentration im Produkt dargestellt. Am linken Rand des Diagramms, im Punkt A, ist das Luft-zu-Kohlenstoff-Verhältnis Null und das



**Abbildung 2.12:** Gleichgewichtsbetrachtung für ein Reformierungssystem aus Methan, Wasser und Luft in Abhängigkeit der Wasser- und Luftanteile. Dargestellt ist der Wasserstoffanteil im Gleichgewicht, sowie die benötigte Heizleistung pro umgesetzt Mol Methan. Vier Zustände sind markiert: A Wasserdampfpreformierung, B Oxidative Dampfpreformierung, C Partielle Oxidation<sup>13</sup>, D Totaloxidation (Verbrennung).

Wasser-zu-Kohlenstoff-Verhältnis zwei. Es steht als Sauerstoffquelle folglich nur Wasser zur Verfügung und dies in der stöchiometrischen Menge. Diese Prozessbedingungen entsprechen der Wasserdampfpreformierung. Man erkennt eine hohe Wasserstoffausbeute, aber auch einen hohen Heizbedarf. Die Sauer-

stoffquelle in Form von Wasser wird nun entlang der Abszisse gleichmäßig durch Luftsauerstoff ersetzt, wobei die Gesamtmenge Sauerstoff zunächst gleichbleibt. Der Heizbedarf verringert sich, bis er im Punkt *B* Null wird. Das System beheizt sich nun aus sich selbst heraus. Ein Teil des Methans wird zu Wasser und Kohlenstoffdioxid oxidiert und liefert so Energie. Dieser Prozess wird autotherme Reformierung oder oxidative Dampfreformierung genannt. Der Stoffmengenanteil von Wasserstoff verringert sich, da ein Teil des Wasserstoffs nun in Form von Wasserdampf vorliegt. Folgt man dem Diagramm weiter entlang der Abszisse, erreicht man einen Bereich *C*, indem der Wasseranteil Null wird, der Sauerstoffanteil aber weiter steigt. Dieser Bereich markiert mögliche Betriebspunkte<sup>13</sup> der partiellen Oxidation. Dabei werden Kohlenwasserstoffe unterstöchiometrisch mit Luft und ohne Wasserdampf umgesetzt. Hierbei wird mehr Wärme frei als für die Reformierungsreaktion benötigt wird. Ganz am rechten Ende der Abszisse, im Punkt *D*, findet die stöchiometrische Totaloxidation mit Luft statt. Dies entspricht der Methanverbrennung. Es entsteht kein Wasserstoff mehr, sondern nur noch die Verbrennungsprodukte Wasserdampf und Kohlenstoffdioxid. Die Heizleistung ist dabei maximal und entspricht dem Heizwert von Methan bei 750 °C.

Die in dem Diagramm 2.12 bezüglich ihrer Heizleistung charakterisierten Verfahren,

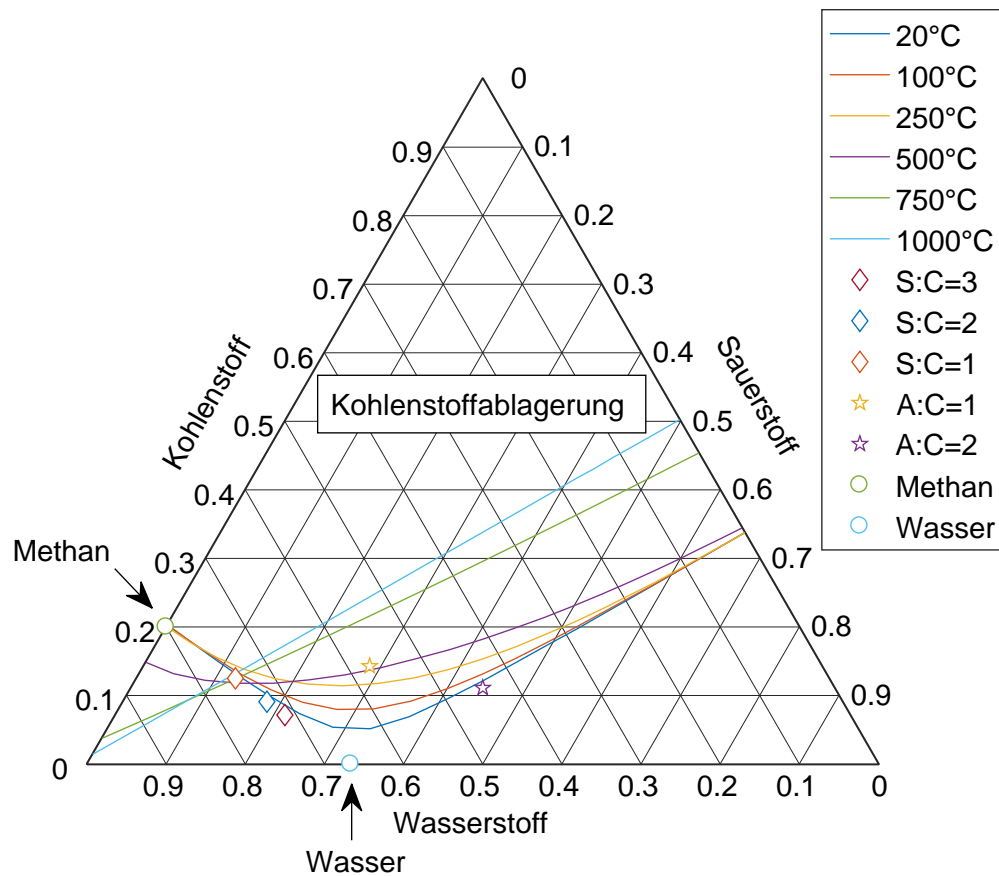
- Dampfreformierung,
- oxidative Dampfreformierung,
- partielle Oxidation,
- und Totaloxidation

lassen sich auch in einem ternären Gleichgewichtsdiagramm verorten. Abbildung 2.13 spannt über die drei Elemente Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, die in den Ecken des Diagramms als Reinstoffe vorliegen, eine Ebene auf, in der sämtlichen möglichen Mischungen der Elemente liegen. Aus den entsprechenden Mischungen der Elemente lassen sich Moleküle ableiten. Diese können wiederum als Reinstoff oder als Mischung von Verbindungen vorliegen. Die Verbindung Methan, bestehend aus einem Kohlenstoff, vier Wasserstoff und null Sauerstoff Atomen, liegt beispielsweise auf der Verbindungskante zwischen Wasserstoff und Kohlenstoff, die Verbindung Wasser, als Mischung von Wasserstoff und Sauerstoff, auf der Kante zwischen diesen Elementen.

Zusätzlich wurden in dieses Diagramm Stabilitätsgrenzen in Bezug auf elementaren Kohlenstoff eingezeichnet. Oberhalb der durchgezogenen Linien bilden sich Kohlenstoffablagerungen. Die Stabilitätsgrenze ist temperaturabhängig. Mischungen der beiden Reinstoff-Systeme Methan und Wasser, die auf der Verbindungslinie der beiden Punkte für Wasser und Methan liegen, stellen mögliche Betriebspunkte der Dampfreformierung dar. Die Mischungsverhältnisse  $S/C = 1-3$  sind gekennzeichnet. Auf der Verbindungslinie Methan-Sauerstoff liegen alle möglichen Mischungsverhältnisse der Komponenten Methan und Sauerstoff. Zwei davon sind mit einem Sternsymbol versehen.  $A/C = 2$  ist die stöchiometrische Verbrennung von Methan und  $A/C = 1$  die partielle Oxidation. Man erkennt, dass es bei der partiellen Oxidation zu Kohlenstoffablagerungen kommen kann. Die Rußbildung kann aber durch Zugabe von Wasser verhindert werden. Dieses Verfahren entspricht der oxidativen Dampfreformierung und ihr Betriebspunkt liegt auf der Verbindungslinie von  $A/C = 1$  und der Markierung für Wasser.

<sup>13</sup> Die Partielle Oxidation findet normalerweise bei kleineren  $A/C$  Werten ohne Zusatz von Wasser statt [95–97] (vgl. Abschnitt 2.4.2).

Industriell werden bei der Reformierung von Kohlenwasserstoffen fast ausschließlich fossile Kohlenwas-



**Abbildung 2.13:** Ternäres Gleichgewichtsdiagramm für das System C-H-O. Auf den Achsen ist der Stoffmengenanteil aufgetragen. Oberhalb der Isothermen kommt es zu Kohlenstoffablagerungen. Beispielsweise zerfällt Methan bei erhöhten Temperaturen teilweise in Kohlenstoff und Wasserstoff. Durch Zugabe von Wasserdampf lässt sich die Zusammensetzung des Systems in einen Bereich verschieben, in dem nach dem thermodynamischen Gleichgewicht auch bei höheren Temperaturen kein elementarer Kohlenstoff entstehen kann (z.B. Punkt S:C=3).

serstoffe eingesetzt. Es sind aber auch Verfahren auf Biomasse-Basis möglich [91, 94, 98–100]. Das Produkt der Reformierung ist ein Gasgemisch mit unterschiedlich hohem Wasserstoffanteil. Dieses Gasgemisch wird Synthesegas genannt und ist ein wichtiger Rohstoff für die Fischer-Tropsch-Synthese<sup>14</sup>. Um einen reinen Wasserstoffstrom zu erhalten, sind nach der Reformierung noch weitere Prozessschritte notwendig. Die unterschiedlichen Reformierungsvarianten werden im Folgenden genauer beschrieben. Ein State of the Art Verfahren mit den wichtigsten Prozesseinheiten wird im Anschluss vorgestellt.

<sup>14</sup> Herstellung von synthetischen Kraftstoffen und weiteren Rohstoffen für die chemische Industrie.



### 2.4.1 Dampfreformierung

Die Dampfreformierung (SR) ist die katalytische Umsetzung von Kohlenwasserstoffen mit Wasserdampf. Bei der Methan-Dampfreformierung (SMR) reagiert Methan zusammen mit Wasserdampf bei erhöhter Temperatur von ca. 900 °C. Bei der Reaktion bilden sich Kohlenstoffmonoxid, Kohlenstoffdioxid und Wasserstoff. Es handelt sich um eine Gleichgewichtsreaktion, die mit dem Gleichungssystem bestehend aus Reaktion [2.5] und Reaktion [2.6] beschrieben werden kann.



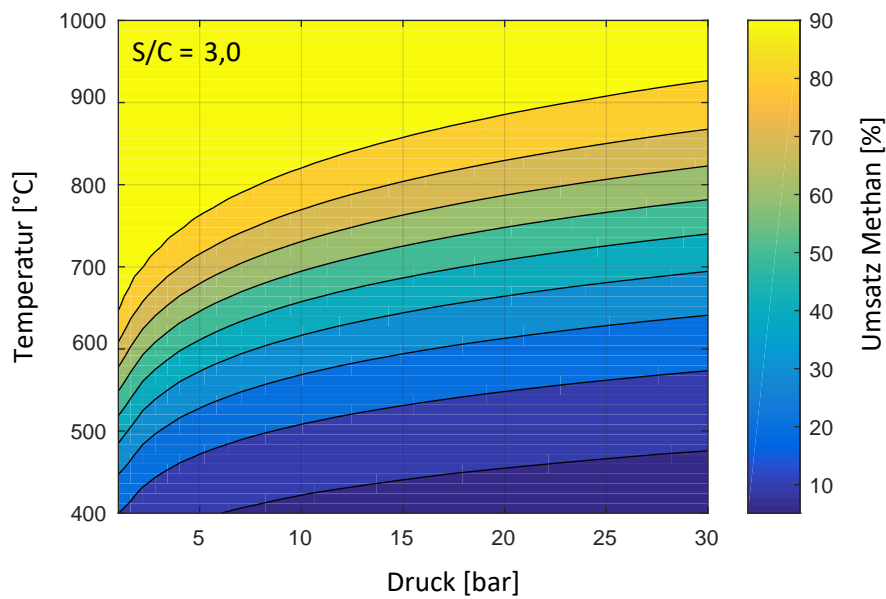
Reaktion [2.5] stellt die eigentliche Reformierungsreaktion dar. Das entstehende Kohlenstoffmonoxid kann aber teilweise nach Reaktion [2.6] weiter reagieren, wodurch die Wasserstoffausbeute erhöht wird. Die Reaktion wird Wassergas-Shift genannt und in Abschnitt 2.4.5 ausführlicher betrachtet. Reaktion [2.7] ist die Addition der beiden Gleichungen und kann als die anscheinende<sup>15</sup> Globalreaktion interpretiert werden. Bei der abgesetzten Reaktion [2.8] wurde für die Berechnung der Reaktionsenthalpie die Bildungsenthalpie von flüssigem Wasser benutzt. Hierdurch wird der notwendige Aufwand, das Wasser zu verdampfen, berücksichtigt und das Verfahren somit leichter mit anderen Varianten vergleichbar.

Die Methan-Dampfreformierung ist eine reversible, stark endotherme Reaktion mit entsprechend hohem Wärmebedarf ( $\Delta_r H_{298}^\circ = 206 \text{ kJ mol}^{-1}$ ). Laut Rostrup-Nielsen [101] würde die Temperatur in einem adiabaten Reformierungsreaktor ( $S/C=2,5$ ,  $p=20 \text{ bar}$ ,  $T_{\text{in}}=500 \text{ °C}$ ) pro umgesetztem Prozent Methan um 12 °C sinken. Nach dem Prinzip von Chatelier-Braun (Seite 7) erfolgt ein hoher Umsatz bei hoher Temperatur, niedrigem Druck und hohem  $S/C$ -Verhältnis. Die Druck- und Temperaturabhängigkeit des Methanumsatzes ist in Abbildung 2.14 für ein  $S/C$ -Verhältnis von 3 visualisiert. In Abbildung 2.15 ist die Gleichgewichtszusammensetzung der Produkte in Abhängigkeit der Temperatur bei 1 bar und ebenfalls  $S/C = 3$  dargestellt.

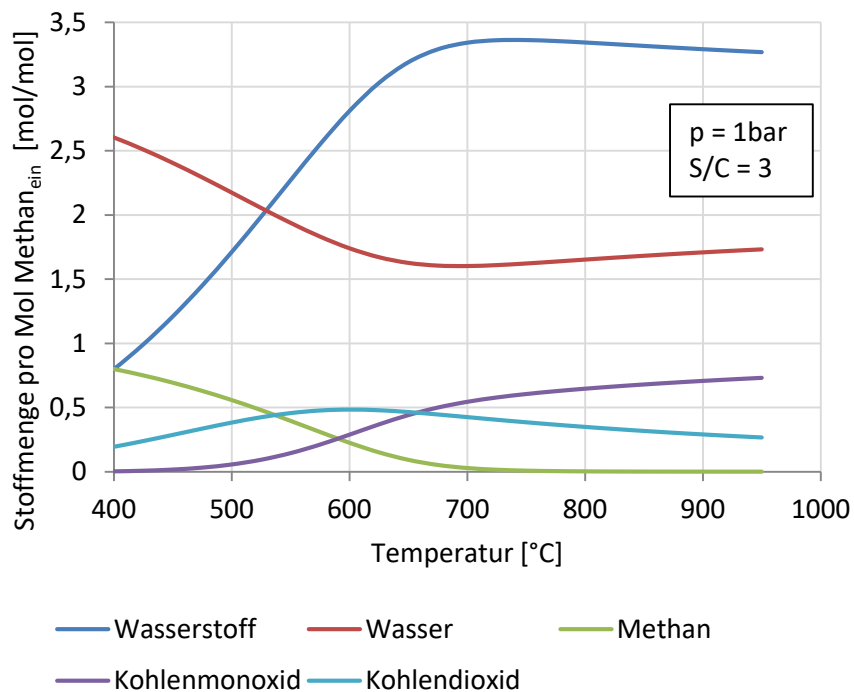
Die Technologie der Wasserdampfreformierung ist weit entwickelt und verfügt über einen großen Erfahrungsschatz [25, 27]. Das Verfahren wurde in den 1920er Jahren von der BASF patentiert [104]. 1930 ging der erste industrielle Wasserdampfreformer in Baton Rouge, Louisiana, USA in Betrieb [105]. Eine ausführliche Darstellung der wissenschafts-historischen Entwicklung im Kontext der Methan-Dampfreformierung findet sich in [106] und [27]. Der industrielle Durchbruch der Wasserdampfreformierung gelang erst 1962 durch ein Hochdruck-Design (ICI<sup>16</sup>) des Verfahrens [27]. Zwar verringert die Druckerhöhung den Umsatz (vgl. Gleichgewichtslage in Abbildung 2.14), aber sie führt zu ener-

<sup>15</sup> Diese Gleichung gibt zwar die Verhältnisse, in denen sich Methan und Wasser zu Wasserstoff wandeln, richtig wieder, vernachlässigt allerdings, dass es sich um eine Mehrschrittreaktion handelt. Jeder Schritt hat eine eigene Gleichgewichtszusammensetzung, die dazu führt, dass beide Reaktionen nicht gleich oft ablaufen.

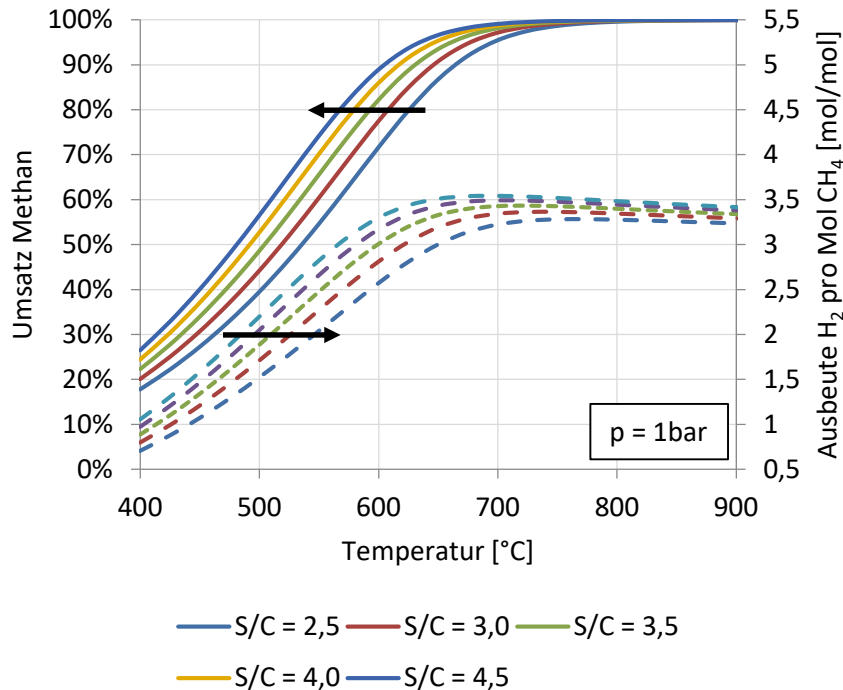
<sup>16</sup> Imperial Chemical Industries



**Abbildung 2.14:** Einfluss des Druckes und der Temperatur auf die Gleichgewichtslage der Wasserdampfreformierung von Methan.



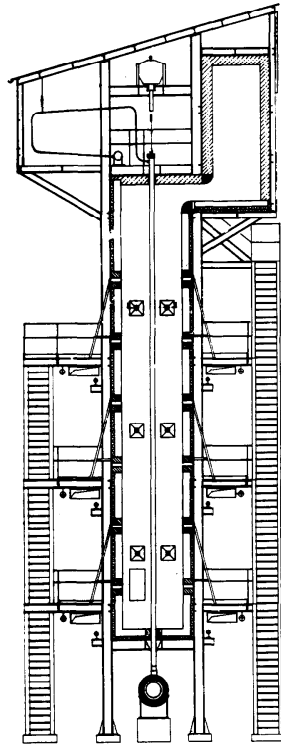
**Abbildung 2.15:** Gleichgewichtszusammensetzung der Methan-Dampfreformierung bei 1 bar und einem  $S/C$ -Verhältnis von 3. (Eigene Darstellung nach eigenen Berechnungen. Ähnliche Abbildungen in [102, 103].)



**Abbildung 2.16:** Einfluss des  $S/C$ -Verhältnisses und der Temperatur auf die Gleichgewichtslage der Wasserdampfpreformierung von Methan.

getischen und ökonomischen Vorteilen. Diese ergeben sich aus der Betrachtung der sich anschließenden Verfahren wie die Ammoniak-, Methanol- oder Fischer-Tropsch-Synthese [101]. Diese Verfahren sind allesamt Hochdruckverfahren. Der Produktstrom des Reformers, der Synthesegasstrom, besitzt im Vergleich zum Methanstrom ein 5-fach größeres Volumen und die Verdichtung ist entsprechend aufwändiger. Dieser Aufwand kann verringert werden, wenn die Kompression im vorgelagerten Methanstrom stattfindet. Zudem sinken durch den verringerten Volumenstrom auch das Volumen und die Apparatkosten des Dampfreformers. Heutzutage werden industrielle Dampfreformer bei Drücken von 20 bar bis 40 bar gefahren [105–108]. Das  $S/C$ -Verhältnis wird dabei auf 3 bis 6 eingestellt [107–111]. Der Wasserdampfüberschuss dient dabei der Minimierung von Kohlenstoffablagerungen. Da es sich bei der Wasserdampfpreformierung um eine stark endotherme Reaktion handelt, ist der Wärmeeintrag ein wichtiger Aspekt des Verfahrens. Die industrielle Umsetzung der Methan-Dampfreformierung basiert auf einem Rohrkammerreaktor. Die mit Katalysatorpellets gefüllten Reformerrohre sind dabei in einer Brennkammer (Firebox) angebracht und werden durch die Verbrennung von Erdgas von außen beheizt. Abbildung 2.17 zeigt einen Schnitt durch die Brennkammer und durch ein Reformerrohr. In einer Kammer können dabei bis zu 500 Rohre installiert werden [112]. Die Rohre haben eine Länge von 9 m bis 15 m und einen Durchmesser von 75 mm bis 125 mm mit einer Wandstärke von 10 mm bis 20 mm [104, 112, 114]. In der Brennkammer herrschen Temperaturen von über 1800 °C. Durch die endotherme Reaktion werden die Rohre gekühlt. Die Rohrwand ist dennoch Temperaturen von etwa 1000 °C ausgesetzt. Das Synthesegas verlässt den Reaktor mit 800 °C bis 950 °C [78, 101, 104, 113, 114]. Neben dem hohen Wärmestrom ( $0,12 \text{ MW m}^{-2}$ ) ist die maximale Temperaturdifferenz entlang der Rohre der kritischste Parameter [101].

Nur etwa 50 % der dem Prozess zugeführten Wärme wird von der Reformierungsreaktion aufgenom-



**Abbildung 2.17:** Tubularer Wasserdampfpreformer von Topsøe. Schnitt durch die Brennkammer mit seitlich angebrachten Brennern. In der Mitte verläuft das Reformerrohr.[113]

men. Der Rest ist zum Aufwärmen nötig und finden sich in heißen Gasen wieder. Der thermische Wirkungsgrad des Systems erreicht dennoch bis zu 70 % [76], 80 % [88], 85 % [94] oder 95 % [101]. Dies gelingt durch ein ausgereiftes Wärmeintegrationskonzept, welches die Nutzung der Abwärme des Produkts und der Rauchgase zum Vorwärmen der Feeds vorsieht. Zusätzlich werden große Mengen Heizdampf erzeugt. Für die Reintegration und Auskopplung der Wärme sind große Wärmeübertragerflächen notwendig [101].

### Katalysator

Für die Wasserdampfpreformierung zeigen die Edel- und Nicht-Edelmetalle der 8. Nebengruppe katalytische Aktivität (Nickel, Iridium, Kobalt, Ruthenium, Rhodium, Platin...) [115–118]. Die Aktivität ist prinzipiell proportional zur Fläche der aktiven Metallspezies, also der Anzahl aktiver Zentren. Sie steigt mit der Metallbeladung und Verteilung. Dabei nimmt die Fläche mit kleinerem Partikeldurchmesser zu. Auch der Träger [119] sowie die Struktur der aktiven Spezies [120] haben einen Einfluss auf die Aktivität. Folgende beobachtete Aktivitätsreihenfolgen lassen sich der Literatur entnehmen:

Methan-Dampfpreformierung	[116]	$Ru \sim Rh > Ni > Ir > Pd \sim Pt$
Methan-Dampfpreformierung	[121]	$Rh \gg Ru > Pt > Ni$
Methan-Dampfpreformierung	[122]	$Ru \sim Rh > Ni \sim Ir \sim Pd \sim Pt$
CO <sub>2</sub> Reformierung <sup>17</sup>	[123]	$Rh > Ir > Ni \sim Pt \sim Pd$
Einfluss des Supports auf SMR	[119]	$Ni/La_2O_3 \sim Ni/SiO_2 > Ni/\alpha-Al_2O_3$
		$\sim Ni/MgO > Ni/CeO_2 > Ni/TiO_2$

**Tabelle 2.5:** Preise verschiedener katalytisch aktiver Metalle je Gramm sowie ihre relative Aktivität für die Methan-Wasserdampfreformierung.

	Nickel	Ruthenium	Rhodium	Platin
rel. Aktivität SMR [116]	1,0	1,18	1,15	0,66
rel. Aktivität SMR [121]	1,0	5,0	17,0	1,8
Preis €/g [127–130]	0,008	1,84	29,44	25,90

Tatsächlich ist der Einfluss der Katalysatorparameter auf die Aktivität keinesfalls so eindeutig wie dargestellt. Beispielsweise beobachtete Kikuchi [116] für 5 wt. % Ruthenium auf Silikagel eine relative Aktivität im Vergleich zu Nickel von 118 %. Dagegen berichtet Rostrup-Nielsen in seiner Vergleichsstudie [121] von einer relativen Aktivität von 500 % für 0,5 wt. % Ruthenium auf  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ .

Auch bimetallische Katalysatoren können besondere Eigenschaften für die Wasserdampfreformierung besitzen. So lässt sich ein mit Platin geimpfter Nickelkatalysator auch im oxidierten Zustand einsetzen, obwohl das Nickeloxid nicht katalytisch aktiv ist [124–126].

Zwar besitzen die Edelmetalle Ruthenium und Rhodium die größte Aktivität für die Wasserdampfreformierung, allerdings ist ihr Preis auch mehrere 100-fach höher, wie in Tabelle 2.5 zusammengefasst wird. Auf Grund der geringeren Kosten und hinreichend Aktivität werden industriell bevorzugt Nickelkatalysatoren eingesetzt. Dabei wird die aktive Komponente auf einem Aluminiumoxidträger-Pellet aufgebracht. Abbildung 2.18 zeigt einen typischen Reformierungskatalysator. Typische Nickelanteile sind 3 bis 18 wt. %. Die Katalysatorpellets haben eine Größe von ungefähr  $20 \times 20$  mm (Durchmesser  $\times$  Höhe) [112, 131, 132].

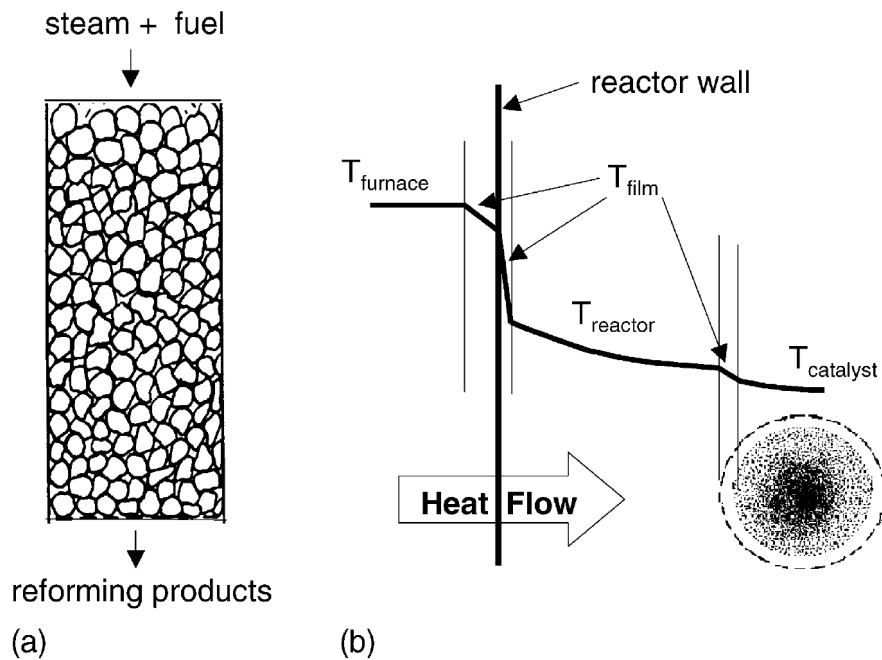
Konventionelle Wasserdampfreformierungsreaktoren werden durch hohe Wärme- und Stofftransportwi-



**Abbildung 2.18:** Katalysatoren für die Wasserdampfreformierung. Typische Dimensionen sind  $20 \times 13$  mm (Durchmesser  $\times$  Höhe). [132]

derstände limitiert [133–138]. Der Wirksamkeitsfaktor, definiert als die beobachtete Reaktionsrate im Verhältnis zur ungehinderten, intrinsischen Reaktionsrate, liegt typischerweise im Bereich von weniger als 5 % [139–143] ( $<10$  % [132],  $<0,05$  % [144]). Dies bedeutet, dass nur ein geringer Anteil der Katalysatormasse tatsächlich aktiv ist. In Abbildung 2.19 sind die Wärmetransportwiderstände des Dampfreformierungsprozesses skizziert. Man erkennt, dass zwischen dem Temperaturniveau der Wärmequelle und dem des Katalysators große Gradienten liegen können. Die eigentliche Aktivität des Katalysators ist dabei nur selten die Engstelle des Verfahrens [94, 101, 135]. Eine Investition in aktivere und teu-

rere Edelmetallkatalysatoren ist nicht nötig. Der Wirksamkeitsfaktor lässt sich durch die Verwendung von Katalysatoren mit hoher geometrischer Oberfläche verbessern, allerdings steigt dadurch auch der Druckverlust an [145]. Der eigentliche limitierende Faktor der Dampfreformierung ist der Wärme- und Stofftransport.

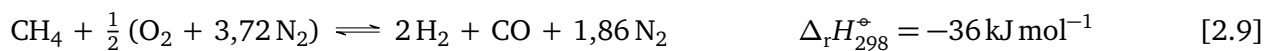


**Abbildung 2.19:** Wärmetransportwiderstände (b) in einem konventionellen Wasserdampf-reformer (a) aus Zalc und Löffler [136].

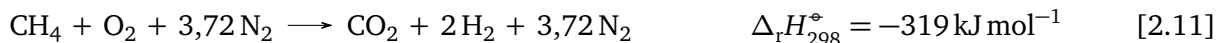
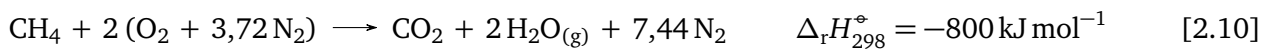
## 2.4.2 Katalytische Partielle Oxidation

Partielle Oxidation (POx) ist die unterstöchiometrische Umsetzung von Kohlenwasserstoffen mit Sauerstoff. Es handelt sich dabei um eine partielle „Verbrennung“. Die dabei bevorzugte Reaktion [2.9] wird von mehreren unerwünschten Totaloxidationen, Reaktionen [2.10] bis [2.13], begleitet. Diese wirken sich teils parasitär auf die Wasserstoffausbeute aus, können aber durch das entstehende Wasser auch Reformierungsreaktionen auslösen. Die globale Reaktion [2.9] ist mit  $-36 \text{ kJ mol}^{-1}$  leicht exotherm.

### Anscheinende Reaktionsgleichung



### Oxidationsreaktionen



### Reformierungsreaktionen



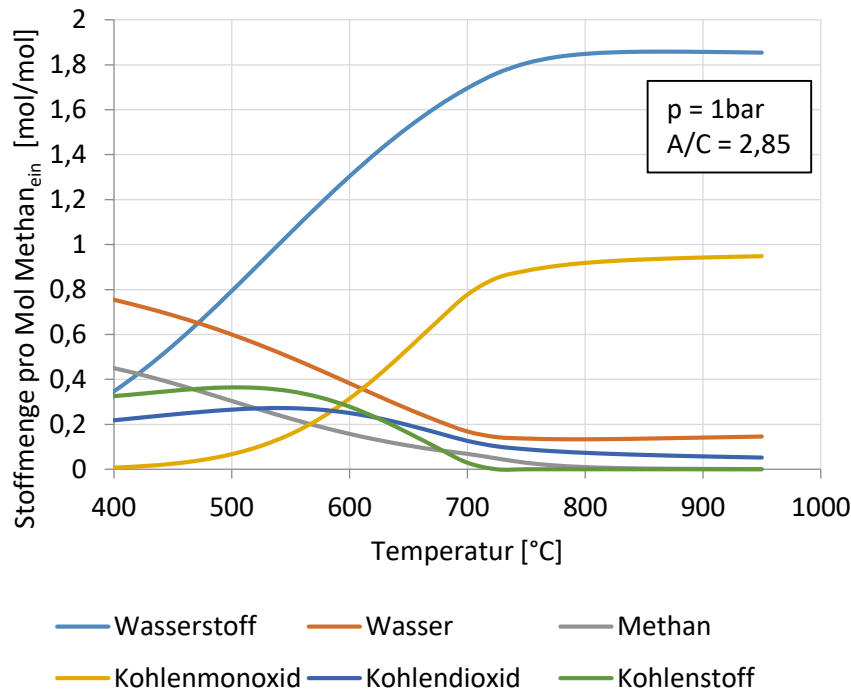
### Kohlenstoffablagerung



In Abbildung 2.20 ist die Gleichgewichtszusammensetzung der partiellen Oxidation für Methan und Luft aufgetragen. Die Ausbeute von Wasserstoff pro Mol Methan ist  $\sim 1,85$ . Deutlich zu erkennen ist auch eine Tendenz zur Bildung von festen Kohlenstoffablagerungen. Das Verhältnis von Wasserstoff zu Kohlenstoffmonoxid im Reformat liegt bei  $\sim 2$ .

Industriell findet eine Verfahrensvariante ohne Aktivierung durch einen Katalysator Anwendung. Dabei wird die homogene Gasphasenreaktion bei hohen Temperaturen von  $1350^\circ\text{C}$  bis  $1600^\circ\text{C}$  in feuerfest ausgekleideten Reaktoren durchgeführt [62, 146]. Dies ermöglicht im Vergleich zur Wasserdampfpreformierung sowohl höhere Temperaturen als auch Drücke bis zu 100 bar [104, 146, 147]. Da die Verdünnung des Produktgases durch Stickstoff nur für die Synthese von Ammoniak gewünscht ist, basiert der industrielle Prozess auf reinem Sauerstoff. Die Kosten für die Luftzerlegung haben dabei einen Anteil von etwa 40 % an den Gesamtkosten der Anlage [101].

Durch den Einsatz von Katalysatoren kann schon bei geringeren Temperaturen von weniger als  $950^\circ\text{C}$  [150] eine hinreichend hohe Reaktionsrate erreicht werden. Dabei zeigen, ähnlich der Wasserdampfpreformierung, die Metalle Nickel, Ruthenium, Rhodium, Palladium, Iridium und Platin Aktivität [151], wobei Rhodium auch hier besonders aktiv ist [152, 153]. Der tatsächliche Reaktionsme-



**Abbildung 2.20:** Gleichgewichtszusammensetzung der partiellen Oxidation von Methan bei 1 bar und einem A/C-Verhältnis von 2,85 ( $S/C$ -Verhältnis = 0) (Eigene Darstellung nach eigenen Berechnungen. Ähnliche Abbildungen in [97, 148, 149].)

chanismus bei der katalytischen partiellen Oxidation (CaPOx) hängt vom Katalysator und den Prozessbedingungen ab. Es wird zwischen der direkten partiellen Oxidation (Reaktion [2.9]) und der indirekten partiellen Oxidation unterschieden [108, 154]. Bei der indirekten partiellen Oxidation findet in der vorderen Zone des Reaktors (~20 % der Länge [149]) eine Totaloxidation mit Wasser- und Kohlenstoffdioxidbildung und starkem Temperaturanstieg (Hotspot) statt. Diese wird gefolgt von einer Zone, in der die endothermen Wasserdampf- und Kohlenstoffdioxid-Reformierungsreaktionen [2.14] & [2.15] ablaufen [96, 154]. Dieser Mechanismus wird auch "Verbrennung-Reformierungs-Mechanismus," genannt [147]. Die vorteilhafte direkte partielle Oxidation, die keine Zwischenprodukte erzeugt, ist sehr schwer zu kontrollieren, da sie nur bei sehr kurzen Verweilzeiten (Millisekunden) der dominierende Mechanismus ist [96, 107, 155]. Die meisten Literaturstellen beschreiben Reaktoren mit deutlich höheren Verweilzeiten. Dabei findet die Reaktion entsprechend dem indirekten Mechanismus statt. Dies wird durch einen starken Temperaturanstieg zu Beginn der Reaktionszone erkenntlich [147, 149, 153, 154, 156].

Der Prozess kann auch mit Luft anstelle von reinem Sauerstoff durchgeführt werden. Dies ist die bevorzugte Variante für Brenngasaufbereitungssysteme basierend auf der partiellen Oxidation für Brennstoffzellen im mobilen und stationären Sektor [94, 96]. Durch den hohen Stickstoffanteil in der Luft, sinkt allerdings der Stoffmengenanteil von Wasserstoff. Für die Gleichgewichtszusammensetzung bei 900 °C bedeutet dies eine Reduktion des Wasserstoffanteils von 62 % auf 35 % bei einem Stickstoffanteil von 43 % im Produktgas. Wie in Kapitel 2.2.2 beschrieben, hat diese Verdünnung im Kontext der Kohlenstoffmonoxid-Vergiftung einen negativen Einfluss auf die Leistung der Brennstoffzelle.

Das Verfahren besitzt eine vorteilhaft geringe Komplexität. Zusätzlich zum Kohlenwasserstoff-Feed wird



---

nur ein Sauerstoff- oder Luftstrom benötigt. Die Bereitstellung von Wasserdampf entfällt vollständig. Das System ist dadurch kompakt, schnellstartfähig und kann sehr dynamisch betrieben werden [115, 157]. Allerdings kommt es durch die für Reaktoren typische Verweilzeitverteilung, die nicht homogene Aktivität des Katalysators in Kombination mit der hohen Reaktionsenthalpie der Verbrennungsreaktionen bei der katalytischen partiellen Oxidation häufig zu Hotspots und Kohlenstoffablagerungen [62, 94, 97, 115, 154]. Um diesen Problemen zu begegnen, kann dem Feed Wasserdampf beigemischt werden. Dabei wird die Reaktoreintrittszone gekühlt und die Gleichgewichtslage der Kohlenstoffbildung thermodynamisch verschoben (vgl. Abbildung 2.13). Groote und Froment konnten in Simulationen die Rate der Kohlenstoffbildung auf Nickel deutlich senken. Dieser Ansatz führt über die dampf-unterstützte partielle Reformierung zur autothermen Reformierung [108].

---

### 2.4.3 Oxidative Dampfreformierung (Autotherme Reformierung)

---

Die oxidative Dampfreformierung (OxSR), in der Literatur häufiger autotherme Reformierung (ATR) genannt, ist die Kombination der endothermen Dampfreformierung mit der exothermen partiellen Oxidation. Durch ein Reaktionsgemisch, bestehend aus Kohlenwasserstoffen, Sauerstoff und zusätzlich Wasserdampf, werden die Vorteile der beiden Verfahren vereint:

- hohe Wasserstoffausbeute
- vereinfachtes Wärmemanagement
- Kompaktes Design
- geringe Verkokungsneigung

Dabei kann durch die Zugabe von Wasserdampf in den Zulauf des Reaktors der größte Nachteil der partiellen Oxidation, die Rußbildung, reduziert werden. Gleichzeitig wird durch das erhöhte  $S/C$ -Verhältnis die Wasserdampfreformierung sowie die Wassergas-Shift Reaktion gefördert. Die Reformierungsreaktion soll dabei parallel zur partiellen Oxidation stattfinden. Im Idealfall überlagert sich der Ort der Wärmequelle (Oxidation) und der Ort der Senke (Reformierung). Da kein Aufwand zur Wärmeübertragung erbracht werden muss, liegt die Bezeichnung autotherm<sup>18</sup> nahe. Allerdings kann dieser Zustand auch durch spezielle Reaktorkonzepte<sup>19</sup> erreicht werden und ist somit nicht zwangsläufig auf das hier vorliegende Reaktionssystem beschränkt. Aus diesem Grund wird an dieser Stelle die Nomenklatur von Kolb [108], oxidative Dampfreformierung, übernommen.

Der tatsächlich zu beobachtende Reaktionsablauf der oxidativen Dampfreformierung gleicht allerdings eher dem der reinen katalytischen partiellen Oxidation. Es kann auch das gleiche Reaktionssystem (Reaktion [2.9] - Reaktion [2.19]) zur Beschreibung verwendet werden. Die Temperatur im Reaktor steigt durch schnelle Oxidationsreaktionen zunächst steil an und die darauffolgenden endothermen Reformierungsreaktionen kühlen das System wieder ab. Dies führt zu einem nicht gleichförmigen Temperaturprofil [149, 160]. Messungen der Konzentration entlang des Reaktionskanals zeigen getrennte Oxidations- und Reformierungsbereiche. So wurde beispielsweise im Oxidationsgebiet ein Anstieg des Wasserpartialdruckes aber kein Anstieg des Wasserstoffpartialdruckes registriert [161].

---

<sup>18</sup> griechisch: auto = „ohne fremdes Zutun“, thermos = warm, heiß

<sup>19</sup> z.B. in [159]

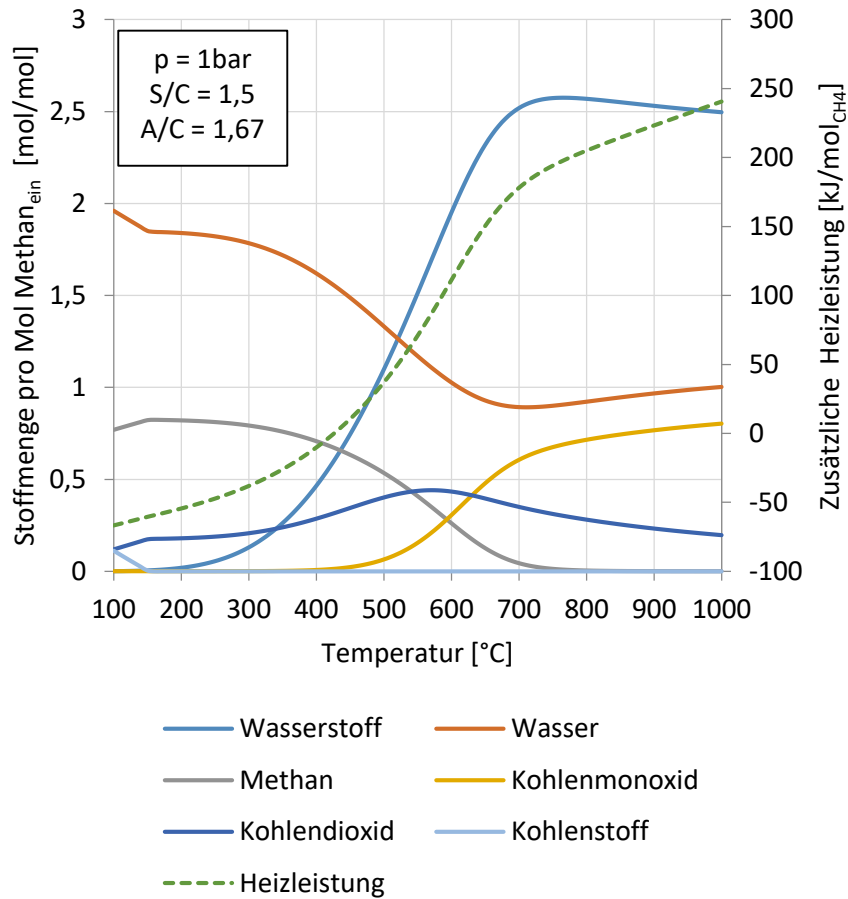
---

Die Produktzusammensetzung der OxSR ergibt sich aus dem thermodynamischen Gleichgewicht. Dieses stellt sich auf Basis der Oxidationsprodukte und den vorherrschenden Betriebsbedingungen ein. Ein externes Wärmemanagement, wie es bei SMR und CaPOx nötig ist, entfällt. Da die oxidative Dampfreformierung adiabatisch ausgeführt wird (keine Wärme- zu- oder abfuhr), bestimmen Wärmetönung und Umsatz der Oxidationsreaktionen den Wärmeeintrag und so indirekt die Gleichgewichtstemperatur. Dabei lässt sich der Umsatz der Oxidationsreaktionen und somit der Wärmeeintrag durch das  $A/C$ -Verhältnis einstellen. Das Verhältnis muss sehr genau kontrolliert werden, damit die Wärmeproduktion und der Bedarf der Wasserdampfreformierung zu einander passen. Zusätzlich wird der Wärmehaushalt des Reaktionssystems auch durch die Temperatur des Zulaufs beeinflusst. So ist es beispielsweise vorstellbar, dass ein Zulauf derart überhitzt ist, dass er die für die Equilibrierung der Reformierungsreaktionen nötige Wärme schon als sensible Wärme mitführt. In diesem Extremfall ist kein weiterer Wärmeeintrag notwendig, das  $A/C$ -Verhältnis wird Null und das System verhält sich wie ein SMR.

Für die thermodynamische Analyse des OxSR bedeutet dies, dass die Gleichgewichtslage auch von der Temperatur des Zulaufs abhängt und dass unterschiedliche Betriebstemperaturen notwendigerweise auch unterschiedliche  $A/C$ -Verhältnisse bedeuten. In [162] wird beispielsweise eine Abbildung präsentiert, in der die Gleichgewichtszusammensetzung der OxSR bei konstantem  $A/C = 1,4$  und  $S/C = 1,5$  über unterschiedliche Temperatur aufgetragen wurde. Da allerdings das  $A/C$ -Verhältnis konstant gehalten wurde, kann das System nicht bei mehreren verschiedenen Temperaturen adiabatisch sein. In Abbildung 2.21 wurde die Berechnung aus [162] nachempfunden und die nötige Heizleistung des Reaktionssystems eingetragen. Man erkennt, dass die Bedingung „autotherm“  $\Delta_r H = 0$  nur für eine Temperatur (ca. 425 °C) erfüllt ist. Um die maximale Wasserstoffausbeute bei 750 °C zu erreichen, müsste der Reaktor zusätzlich beheizt werden. Dies widerspricht dem Funktionsprinzip eines OxSRs, da wie beim SMR eine weitere Wärmequelle benötigt wird.

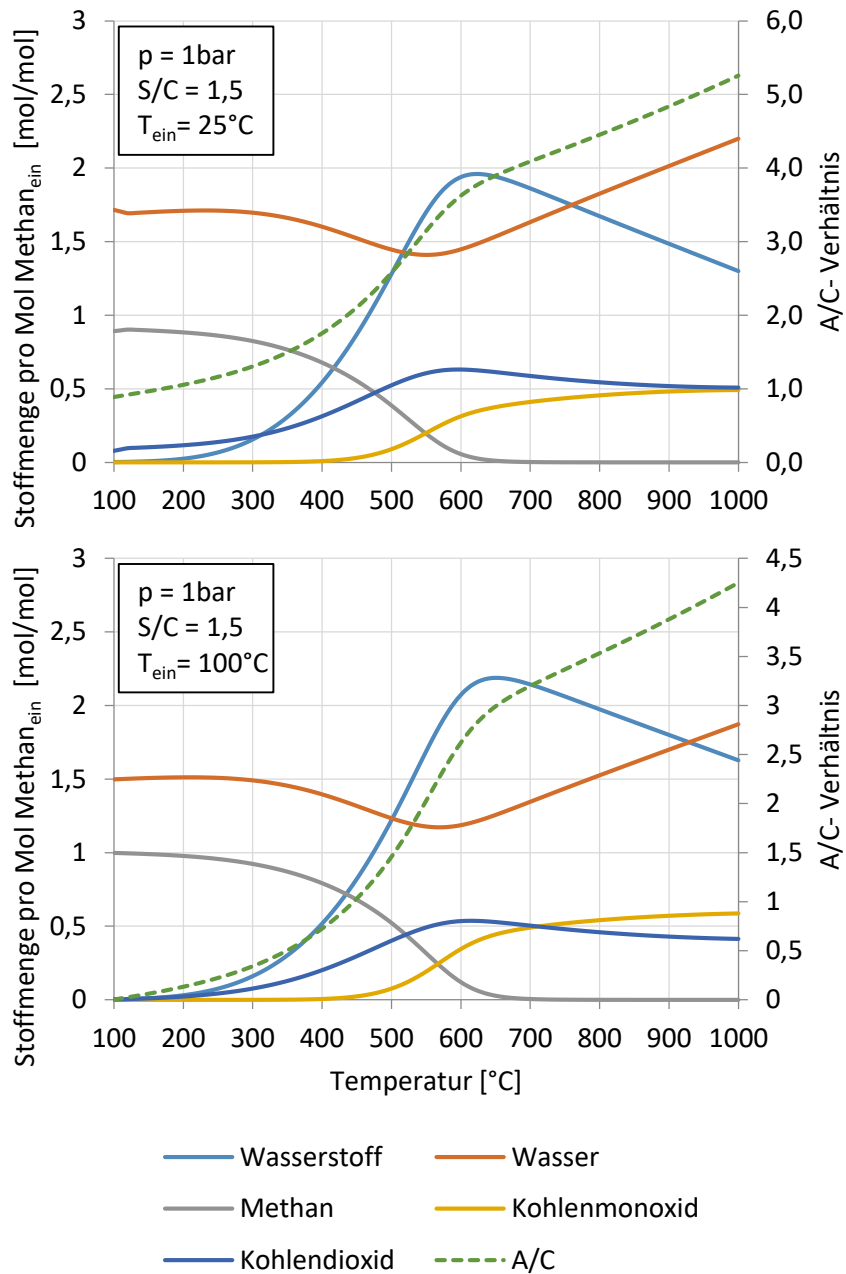
In Abbildung 2.22 ist für zwei unterschiedliche Reaktoreintrittstemperaturen die Gleichgewichtszusammensetzung der oxidativen Dampfreformierung über der Temperatur bei  $S/C = 1,5$  und 1 bar dargestellt. Der Wärmehaushalt des Reaktionssystems wird hier über das Luft-zu-Kohlenstoffverhältnis geregelt. Dieses ist jeweils auf der sekundären Ordinate aufgetragen. Man erkennt, dass bei niedrigerer Eintrittstemperatur das  $A/C$ -Verhältnis höher gewählt werden muss, um das System auf die gleiche Reaktionstemperatur zu bringen und dass in Folge der verstärkten Oxidation von Methan weniger Wasserstoff produziert wird. Ein Vergleich der Ausbeute bei unterschiedlichen  $S/C$ -Verhältnissen befindet sich im Anhang A.1. Mit höherem  $S/C$ -Verhältnis steigt die Wasserstoffausbeute, sowie der Energiebedarf.

Im realen Betrieb bei Vorwärmtemperaturen von 450 °C bis 700 °C liegen die  $S/C$ -Werte im Bereich von 1,0 bis 2,5. Entsprechend muss das  $A/C$ -Verhältnis auf 1,5 bis 2,5 eingestellt werden, damit die Reaktion autotherm abläuft [102, 132, 162, 163]. Wie bei der partiellen Oxidation kann es auch bei der oxidativen Dampfreformierung zu ungewollten Hotspots mit lokaler Überhitzung ( $T > 1100$  °C [149, 164]) kommen. Der Katalysator wird dadurch beschädigt [160]. Um die Effizienz des Reaktors zu steigern, muss das  $S/C$ -Verhältnis möglichst gering gewählt werden. Dies reduziert den Aufwand bei der Verdampfung von Wasser. Außerdem entsteht zusätzliches Wasser durch die Oxidation von Methan im Innern des Reaktors. Allerdings tendiert der OxSR wie der CaPOx bei zu geringen  $S/C$ -Werten zu Rußbildung [94, 102, 108, 111, 165].



**Abbildung 2.21:** Gleichgewichtszusammensetzung einer teilweise oxidativ unterstützten Dampfreformierung mit zusätzlichem Wärmebedarf. (Eigene Darstellung nach eigenen Berechnungen. Konzept entnommen aus [162].)

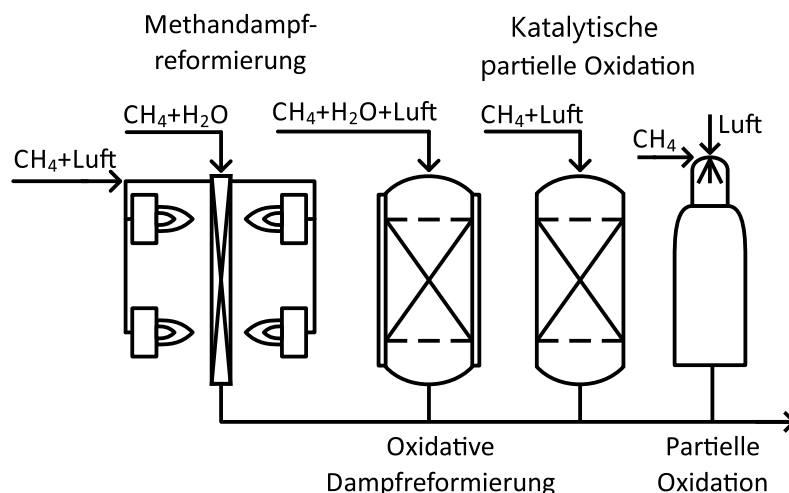
OxSR-Reaktoren sind im Vergleich zu SMR-Reaktoren kompakte und schnellstartfähige Systeme. Gerade im Kontext von mobilen Anwendungen wird das OxSR-Konzept als erfolversprechendste Variante angesehen [103, 115].



**Abbildung 2.22:** Gleichgewichtszusammensetzung der oxidativen Dampfpreformierung über der Temperatur bei  $S/C = 1,5$  und 1 bar. Oben: Reaktoreintrittstemperatur  $25^\circ\text{C}$ . Unten: Reaktoreintrittstemperatur  $100^\circ\text{C}$ .

#### 2.4.4 Vergleich der Reformierungsverfahren

Die Reformierungsverfahren unterscheiden sich vor allem in der Ausbeute, der Selektivität zu Wasserstoff, dem Energiebedarf, der Komplexität, sowie der Anzahl Prozessschritte des Verfahrens. Die Verschaltung der verschiedenen Reformierungsreaktoren wird in Abbildung 2.23 skizziert. Der Mehraufwand bei der Dampfreformierung folgt aus der getrennten Führung des Reformierungs- und des Brennstoffstroms. Dies vereinfacht sich bei der oxidativen Dampfreformierung und der partiellen Oxidation. Das zweite Verfahren kommt darüber hinaus auch ohne Wasserdampf aus, wodurch die Verschaltung noch einmal vereinfacht wird. Die Mischung von Reformierungsedukt mit Luft hat aber auch Einfluss auf die Produktzusammensetzung. So wird der Wasserstoffstrom bei der oxidativen Dampfreformierung und der partiellen Oxidation durch den Luftstickstoff verdünnt. Aufgrund der Gleichgewichtslage bei geringem Wasserdampfanteil tendiert die partielle Oxidation zur Koksbildung und liefert die geringste Wasserstoff-Ausbeute. In Tabelle 2.6 werden weitere Merkmale der Reformierungsverfahren gegenübergestellt. Dabei wird allerdings nur der einzelne, losgelöste Reaktionsschritt betrachtet. Für eine genauere Bewertung, gerade in Bezug auf den Wirkungsgrad, muss der Reaktionsschritt im Kontext des Verfahrens analysiert werden. Dies geschieht in Abschnitt 3. Eine besonders hervor zu hebende Eigenschaft der Verfahren ist die Schnellstartfähigkeit. Während der SMR-Reaktor erst auf Temperatur gebracht werden muss, kann die partielle Oxidation durch die Totaloxidation von Methan schnell gestartet werden. Nach wenigen Sekunden kann die Luftzufuhr entsprechend des Betriebspunktes gedrosselt werden. Ein ähnliches Vorgehen ist auch für die oxidative Dampfreformierung möglich [103]. Hier muss allerdings zusätzlich die Wasserdampfquelle in Betrieb genommen werden. Auch bei einem Lastwechsel zeigen sich die partielle Oxidation sowie die oxidative Dampfreformierung im Vergleich zur reinen Dampfreformierung dynamischer. Für eine ausführlichere Beschreibung der einzelnen Verfahren sei auf die jeweiligen Kapitel dieser



**Abbildung 2.23:** Vereinfachte Verschaltung der Reformierungsreaktoren.

Arbeit verwiesen.

**Tabelle 2.6:** Vergleich der Kohlenwasserstoffreformierungsverfahren.

+: vorteilhafte Ausprägung.

-: nachteilige Ausprägung.

Merkmal	Dampf- reformierung	Oxidative Dampfreformierung	Katalytische partielle Oxidation
Wirkungsgrad, (therm.)	74 % bis 85 % [150]	60 % bis 75 % [150]	60 % bis 75 % [150]
Ausbeute $H_2/CH_4$	3,3	2,1	1,9
Selektivität $H_2/CO$	~3 [101] - 6 [103]	3 [103]	~1,9 [101, 166]
Wärmetönung	206 kJ mol <sup>-1</sup>	0 kJ mol <sup>-1</sup>	-36 kJ mol <sup>-1</sup>
Komplexität	--	-	+
Startup / Dynamik	--	o	+
Hotspot	+	-	--
Coking	+	-	--

#### 2.4.5 Wassergas-Shift-Reaktion

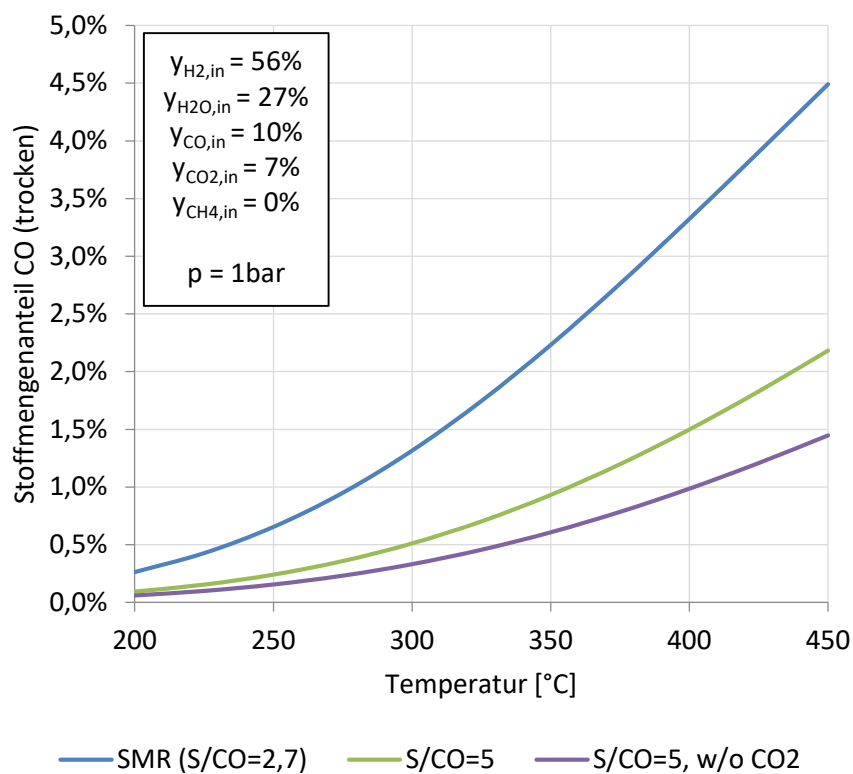
Die Wassergas-Shift-Reaktion beschreibt die leicht exotherme Umsetzung von Kohlenstoffmonoxid und Wasser zu Kohlenstoffdioxid und Wasserstoff.



Die Reaktion ist Teil der zuvor vorgestellten Reformierungsreaktionssysteme und beeinflusst als Nebenreaktion die Produktzusammensetzung. Bei den für Reformierungsreaktoren typisch hohen Temperaturen liegt das Gleichgewicht der Reaktion aufgrund des exothermen Charakters auf der Seite der Edukte. Um die Wasserstoffausbeute zu erhöhen, ist die Verschiebung des Gleichgewichts auf die Produktseite erforderlich. Hierfür muss die Reaktion bei niedrigen Temperaturen durchgeführt werden.

In Abbildung 2.24 ist die Gleichgewichtszusammensetzung der WGS-Reaktion über der Temperatur aufgetragen. Durch Senkung der Reaktionstemperatur ist es möglich, den Kohlenstoffmonoxidanteil deutlich zu reduzieren. Zusätzlich zur Zusammensetzung eines typischen Dampfreformierungsreformats wurde auch ein erhöhter Wasserdampfanteil sowie der Einsatz einer  $CO_2$ -Wäsche untersucht. Man erkennt, dass durch kontrollierte Prozessbedingungen das  $H_2/CO$ -Verhältnis eingestellt werden kann. Dabei gilt es zu beachten, dass die Reaktion selektiv stattfinden muss. Dies bedeutet, dass nicht das komplette Reformierungsreaktionssystem, sondern nur die WGS-Reaktion fortschreiten darf. Die eigentliche Reformierungsreaktion muss unterdrückt werden, da ein niedriges Temperaturniveau, entsprechend der Gleichgewichtslage, dargestellt in Abbildung 2.24, zu einer Umkehrung der Reformierung und wiederum zu einer Bildung von Methan führen würde [167] (siehe Methanisierung, Abschnitt 2.4.6).

Zur Umkehrung der Reformierungsreaktion bei niedrigen Temperaturen kommt es zum Beispiel an Nickelkatalysatoren. Die Aktivierungsenergie der WGS-Reaktion an Nickel ist mit 67 kJ mol<sup>-1</sup> [168] bis 85 kJ mol<sup>-1</sup> [169] im Vergleich zur SMR-Reaktion [2.5] mit 240 kJ mol<sup>-1</sup> [168] deutlich geringer. Allerdings ist eine Aktivität der SMR-Reaktion immer noch vorhanden und auf Grund der typischerweise sehr niedrigen Methankonzentration im WGS-Zulauf kommt es an Nickel zur Bildung von Methan. Für die WGS-Reaktoren kommen daher spezielle, selektive Katalysatoren zum Einsatz, die die WGS-Reaktion

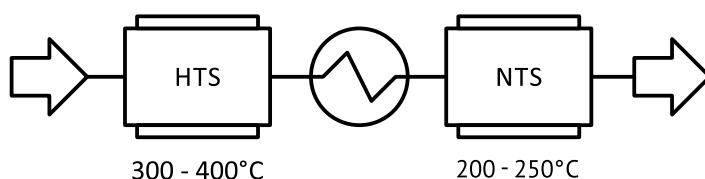


**Abbildung 2.24:** Gleichgewichtszusammensetzung der Wassergas-Shift-Reaktion bei 1 bar für unterschiedliche Eintrittszusammensetzungen. 1. Typisches Reformat eines SMR-Reaktors. 2. Erhöhtes  $S/CO$ -Verhältnis. 3. Erhöhtes  $S/CO$ -Verhältnis mit vorheriger  $CO_2$  Abscheidung.

katalysieren, die Umkehrreformierung aber behindern. Dies gelingt durch die Anwendung von Katalysatormaterialien, an denen bevorzugt Wasser adsorbiert und dissoziiert. Hierbei entsteht Wasserstoff und ein Oxid, welches über einen Redoxmechanismus mit Kohlenstoffmonoxid weiter zu Kohlenstoffdioxid abreagiert [169–172].

Mit der Reaktionstemperatur sinkt auch die Reaktionsgeschwindigkeit. Dadurch steigt das für den Umsatz benötigte Reaktorvolumen. Um dies zu kompensieren, werden typischerweise mehrere adiabate Reaktoren auf verschiedenen Temperaturniveaus sequentiell verschaltet [170]. Die Verschaltung ist in Abbildung 2.25 dargestellt.

Der erste Reaktor, der Hochtemperatur-Shift (HTS), hat Aufgrund seiner Betriebstemperatur von



**Abbildung 2.25:** Verschaltung der Wassergas-Shift-Reaktoren mit Hochtemperaturstufe, Zwischenkühlung und Niedertemperaturstufe

350 °C bis 450 °C eine höhere Aktivität. Die Gleichgewichtszusammensetzung stellt sich schon bei vergleichsweise geringer Verweilzeit ein. Dabei wird der Kohlenstoffmonoxidanteil von ungefähr 14 %<sup>20</sup> auf 3 % bis 4 % verringert, jeweils bezogen auf das trockene Prozessgas. Als Katalysator wird  $Fe_2O_3 - Cr_2O_3$  eingesetzt [146, 173, 174]. Da der HTS adiabatisch ausgeführt wird, steigt die Temperatur an (etwa 50 °C bis 150 °C [108]). Um eine Kohlenstoffmonoxidkonzentration kleiner 0,3 % zu erreichen, sind Gleichgewichtstemperaturen kleiner 250 °C erforderlich.  $Fe_2O_3 - Cr_2O_3$  Katalysatoren sind in diesem Temperaturbereich nicht mehr aktiv. Stattdessen verwendet man im Niedertemperatur-Shift Reaktor (NTS) Kupferoxid-Zinkoxid bei einer Temperatur von etwa 250 °C [62, 170, 173].

Es ist bekannt, dass die kommerziell verfügbaren Katalysatoren für HTS und besonders für NTS eine geringe Aktivität aufweisen. Das Gesamtvolumen von Brenngasaufbereitungsanlagen wird aus diesem Grund durch das Volumen des WGS-Reaktors dominiert [62, 136, 174]. Dies wird auch aus der Zielvorgabe des DOE<sup>21</sup> für eine Brenngasaufbereitungsanlage für mobile Anwendungen ersichtlich. Hieraus geht hervor, dass der Wassergas-Shift-Reaktor im Verhältnis zum Reformierungs-Reaktor das sechsfache Volumen einnehmen darf. Dabei ist der NTS doppelt so groß wie der HTS [175]. Um die Anforderungen für Anwendungen im Kontext der Brennstoffzelle und speziell für mobile Anwendungen zu erfüllen, wird vermehrt an Edelmetallkatalysatoren geforscht [169, 176–179]. Kolb berichtet, dass durch Edelmetallkatalysatoren das nötige Reaktorvolumen um 90 % reduziert werden könnte [108, 180]. Tonkovich u. a. halten eine Reduktion auf 1/100stel für möglich [181]. Sehr ausführliche Reviews der WGS-Reaktion für verschiedene Katalysatoren wurden von Smith, Loganathan und Shantha [182], von Ratnasamy und Wagner [170] und Wheeler [169] veröffentlicht.

Für Reformierungsverfahren mit dem Ziel die Wasserstoffausbeute zu maximieren, anstelle der Produktion von Synthesegas mit definiertem CO zu  $H_2$  Wert, sind eigenständige WGS-Reaktoren besonders wichtig. Der Prozessschritt erfüllt dann gleichzeitig die Funktionen „Kohlenstoffmonoxid Aufreinigen“

<sup>20</sup> Produktzusammensetzung SMR mit  $S/C = 3$  bei 750 °C.

<sup>21</sup> Department of Energy



---

und „Wasserstoff Produzieren“. Aus diesem Grund ist ein eigenständiger WGS-Reaktor Bestandteil aller Brenngasaufbereitungsverfahren, unabhängig vom jeweiligen Reformierungskonzept (SMR, POx oder OxSR). Gerade für Brennstoffzellen ist die Reduktion des Kohlenstoffmonoxidanteils bedeutsam, da Kohlenstoffmonoxid für einige Brennstoffzellenbauarten ein Katalysatorgift darstellt. Aufgrund der thermodynamischen Limitierung der WGS-Reaktion sind nicht beliebig geringe Kohlenstoffmonoxidanteile erreichbar, so dass weitere Verfahrensschritte zur Feinreinigung notwendig sein können.

---

#### 2.4.6 Feinreinigung

---

Feinreinigungsverfahren dienen in diesem Kontext der Funktion die Kohlenstoffmonoxidkonzentration von wenigen Prozent auf Spuren zu reduzieren. Typische Verfahren sind Adsorptions- und Membranverfahren, die Methanisierung und die selektive Oxidation. Die ersten beiden finden in großtechnischen Anlagen Anwendung. Die letzteren beiden Verfahren sind chemischer Natur und lassen sich auch im kleineren Maßstab realisieren.

##### Methanisierung

Die Methanisierung ist die Rückreaktion der Dampfreformierung (Reaktion [2.5]) und wurde bis in die 1950er Jahre als Feinreinigungsschritt für die Ammoniaksynthese verwendet und wird nun wieder vermehrt für die Brennstoffzellentechnik eingesetzt [104, 108, 170]. Dabei ist das Ziel die Kohlenstoffmonoxidkonzentration zu senken, indem Kohlenstoffmonoxid in Methan gewandelt wird.



Entsprechend der Umkehrung des thermodynamischen Gleichgewichts der Dampfreformierung werden für einen hohen Umsatz hohe Drücke und niedrigere Temperaturen benötigt. Das Verfahren kommt ohne Zusatz von Fremdphasen und Stoffen aus, da der benötigte Wasserstoff schon Teil des Reformatgases ist. Der Aufbau des Reinigungssystems ist daher relativ einfach [62]. Allerdings werden bei der Reaktion drei Mol Wasserstoff verbraucht, um ein Mol Kohlenstoffmonoxid abzureagieren. Als Nebenreaktion kann es auch zur Methanisierung von Kohlenstoffdioxid kommen, wodurch der Wasserstoffverlust verstärkt wird, ohne dabei das eigentliche Katalysatorgift CO umzusetzen.



Die Reaktion muss also selektiv bezüglich Kohlenstoffmonoxid durchgeführt, oder das Kohlenstoffdioxid zuvor entfernt werden [93]. Auf diese Weise ist es auch möglich, die Wärmeentwicklung der stark exothermen Reaktionen zu reduzieren, und so eine beschleunigte Katalysatordeaktivierung zu verhindern. Aufgrund der hohen Reaktionswärme ist das Feinreinigungsverfahren limitiert auf geringere Kohlenstoffmonoxidanteile von etwa 2 % [104, 132].

Eine zweite Anwendung besteht in der Produktion von synthetischem Erdgas<sup>22</sup> [183, 184]. Hierfür werden alle Kohlenstoffoxide methanisiert, um möglichst viel Methan zu produzieren. Das Methan kann

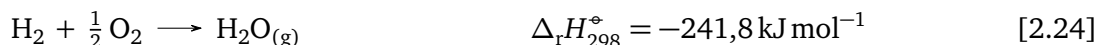
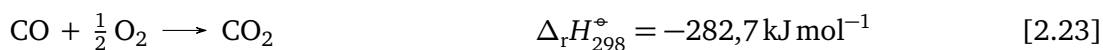
---

<sup>22</sup> auch Totalmethanisierung genannt.

dann weiter zu synthetischen Kraftstoffen verarbeitet werden. Der hiermit verbundene Themenkomplex Power-2-Gas wird hier nicht ausführlicher behandelt werden. Stattdessen bezieht sich der Abschnitt auf die Anwendung der Methanisierung als Feinreinigungsschritt im Kontext der Reformierungsverfahren.

## Selektive Oxidation

Unter selektiver Oxidation wird im Kontext dieser Arbeit die Oxidation von Kohlenstoffmonoxid zu Kohlenstoffdioxid in einer Wasserstoffatmosphäre verstanden. Das für die Brennstoffzelle schädliche Kohlenstoffmonoxid wird dabei in ein für die Brennstoffzelle inertes Gas gewandelt. Die Reaktion muss selektiv katalysiert werden und benötigt zusätzlich Sauerstoff als Oxidationsmittel.



Als unerwünschte Nebenreaktion tritt dabei die Oxidation von Wasserstoff auf. Die besondere Herausforderung besteht darin Kohlenstoffmonoxid vollständig umzusetzen ohne dabei gleichzeitig größere Mengen des in Überschuss vorliegenden Wasserstoffs zu oxidieren. Die Sauerstoffdosierung muss dabei sehr genau kontrolliert werden. Auf Grund der Nebenreaktion reicht die auf Kohlenstoffmonoxid bezogene stöchiometrische Menge nicht aus. Allerdings führt auch ein zu hoher Sauerstoffanteil zu höheren Wasserstoffverlusten.

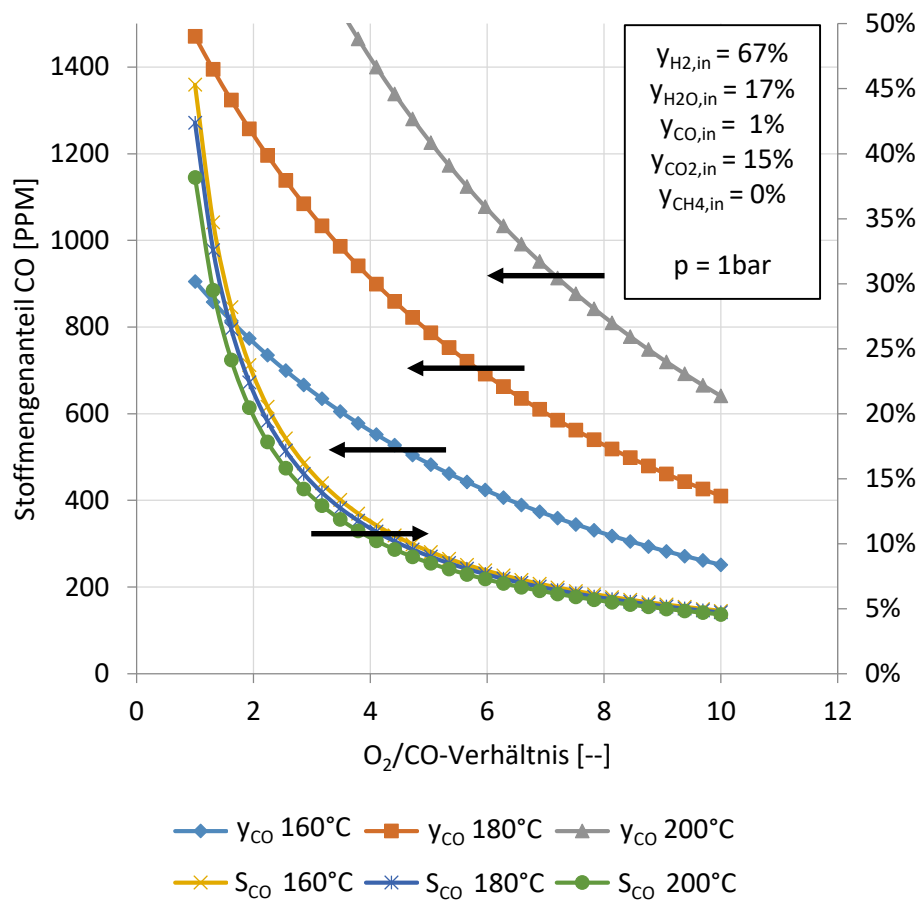
Bei beiden Reaktionen handelt es sich um irreversible Reaktionen. Lässt man dies zunächst außer Acht und betrachtet die Linearkombination der beiden Reaktionen [2.23] und [2.24], so ergibt sich die Wassergas-Shift-Reaktion [2.20]. Für die Wassergas-Shift Reaktion wurde die Gleichgewichtszusammensetzung für typische Betriebsparameter eines SelOx-Reaktors bestimmt und in Abbildung 2.26 aufgetragen. Man erkennt, dass für alle aufgetragenen Betriebstemperaturen im Bereich um 180 °C auch für enorm hohe Sauerstoffanteile ( $\text{O}_2/\text{CO}$ ) die Austrittskonzentration des Kohlenstoffmonoxids nicht unter 200 PPM fällt. Dies steht im Widerspruch zu experimentellen Ergebnissen, die in Tabelle 2.7 zusammengefasst wurden. Die Annahme einer Limitierung durch das thermodynamische Gleichgewicht ist falsch.

**Tabelle 2.7:** Ergebnisse experimenteller Untersuchungen der selektiven Oxidation von Kohlenstoffmonoxid.

Katalysator	Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Rh-K/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CuO <sub>x</sub> /CeO <sub>2</sub>	Au/CeO <sub>2</sub>
Temperatur	180 °C	140 °C	140 °C	223 °C	180 °C	110 °C
Druck	1bar	1bar	1bar	1bar	1bar	1bar
$X_{\text{CO}}$	100 % <sup>a</sup>	100 % <sup>a</sup>	100 % <sup>a</sup>	99,48 %	100 % <sup>a</sup>	100 % <sup>a</sup>
$X_{\text{O}_2}$	100 %	100 % <sup>a</sup>	90 % <sup>a</sup>	99,26 %	100 % <sup>a</sup>	–
$S_{\text{CO}}$	25 %	50 % <sup>a</sup>	45 % <sup>a</sup>	50,08 %	50 % <sup>a</sup>	50 % <sup>a</sup>
$\text{O}_2/\text{CO}$	1,0	1,0	1,3	1,0	2,0	1,0
Quelle	[185]	[63]	[186]	[187]	[188]	[189]

<sup>a</sup> Wert aus Diagramm abgelesen.

Wie in Experimenten gezeigt wurde, lässt sich durchaus ein hinreichend hoher Kohlenstoffmonoxidum-



**Abbildung 2.26:** „Gleichgewichtszusammensetzung“ der selektiven Oxidation bei unterschiedlichen Temperaturen aufgetragen über dem  $O_2/CO$ -Verhältnis. (Eigene Darstellung nach eigenen Berechnungen.)

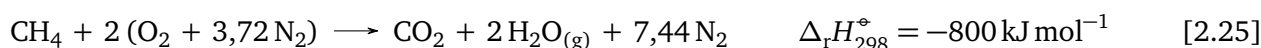
satz erreichen, wenn auch bei geringer Selektivität. Der Reaktionsmechanismus ähnelt dabei dem, der die Kohlenstoffmonoxid-Vergiftung bei Brennstoffzellen verursacht. Kohlenstoffmonoxid adsorbiert bevorzugt auf Platin und belegt so die aktiven Zentren. In der Anwesenheit von Sauerstoff wird nun die Kohlenstoffmonoxidoxidation anstatt der Wasserstoffoxidation begünstigt [62, 190].

Da es sich nicht um Gleichgewichts-, sondern jeweils um irreversible Reaktionen handelt, spielt auch die Kontaktzeit eine bedeutende Rolle. Eine Veränderung des Betriebspunktes in Form der Zulaufzusammensetzung, der Betriebstemperatur oder des Durchsatzes stellen bei dieser Feinreinigungstechnologie eine besondere Problematik dar. Der Endzustand der irreversiblen Reaktionen ist also ein Nicht-Gleichgewichtszustand. Es ist also noch eine treibende Kraft vorhanden. Das System möchte den in Abbildung 2.26 dargestellten Zustand erreichen. Kommt der aufgereinigte Gasstrom nach dem SelOx-Reaktor in Kontakt mit einem Material, welches für die Wassergas-Shift Reaktion<sup>23</sup> aktiv ist, wird es zu einer Annäherung an den Gleichgewichtszustand kommen, was in diesem Fall eine Erhöhung der Kohlenstoffmonoxidkonzentration bedeutet [71, 108, 191].

Als Katalysator kommen Platin, Ruthenium oder Rhodium zum Einsatz [64, 187, 190]; aber auch Kupferoxid zeigt bezüglich der Reaktion Aktivität [188]. Die SelOx-Technologie ist aktuell die bevorzugte Feinreinigungstechnik für Niedrigtemperatur-Brennstoffzellen [94, 111, 187].

## 2.5 Totaloxidation

Bei der selektiven Oxidation wird nur eine einzelne Komponente eines Gemisches gezielt oxidiert. Totaloxidation bezeichnet hingegen die vollständige Umsetzung aller Brennstoffe eines Gemisches. Ein Beispiel für eine Totaloxidation ist die Verbrennung von Kohlenwasserstoffen wie Methan. Die Oxidationsreaktionen sind stark exotherm und irreversibel. Die Totaloxidation stellt die einfachste Möglichkeit dar, um einen verfahrenstechnischen Prozess mit Wärme zu versorgen:



Bei einer Verbrennung handelt es sich um eine homogen-autokatalysierte Reaktion mit lokaler Flammenbildung. Die Gasphasenreaktion besteht dabei aus einem System von verketteten Radikalreaktionen und benötigt zur Stabilisierung hohe Temperaturen (etwa 1600 °C für Methan [192–195]). Bei derartigen Temperaturen kommt es zur unerwünschten Oxidation von Stickstoff und zur Bildung von Stickoxiden (vgl. Abschnitt 2.5). Das Reaktionssystem bei einer homogenen Verbrennung ist äußerst komplex und kann hier nicht tiefgreifender beschrieben werden. Zum Beispiel besteht der GRI-Mech 3.0 Mechanismus zur Beschreibung der homogenen Methan-Luft-Reaktion aus 325 Reaktionen<sup>24</sup> mit 53 Spezies<sup>25</sup> [196, 197]. Auch für die Wasserstoffverbrennung wurden aufwändige kinetische Netzwerke entwickelt [198, 199]. Weitere elementar-kinetische Ansätze finden sich in [52, 200–203]. Diese Komplexität ist notwendig, um das Zünd- und Löschverhalten von Verbrennungsreaktionen und den Umsatz der einzelnen

<sup>23</sup> oder der Rückreaktion

<sup>24</sup> inkl. NO<sub>x</sub> Bildung

<sup>25</sup> Radikale werden als eigenständige Spezies gezählt.

---

Komponenten mit Zwischenprodukten korrekt zu beschreiben. Gerade im Hinblick auf Schadstoffemissionen ist dies von großer Bedeutung. Dabei spielt die Bilanzierung der Radikale die entscheidende Rolle [52, 204–207]. Für die Entstehung von Radikalen müssen hierbei Moleküle thermisch aktiviert werden. Dies geschieht in nennenswerter Menge erst bei höherer Systemtemperatur. Um diese aufrecht zu erhalten und so die Flamme zu stabilisieren, muss die Wärmeproduktion der Verbrennung stets die Verluste des Systems kompensieren können [204]. Hieraus lassen sich weitere Stabilitätskriterien der homogenen Verbrennung ableiten. Beispielsweise haben die Strömungsgeschwindigkeit wie auch die Zusammensetzung der Edukte, als Parameter der Enthalpiebilanz, starken Einfluss auf die Flammenstabilität.

Es gibt aber einen weiteren Faktor, der gerade in den Dimensionen der Mikroverfahrenstechnik an Bedeutung gewinnt und das ist der Löschabstand. Dieser ist als der Abstand zweier Platten definiert, durch den ein Zünddurchschlag nicht mehr möglich ist. Dies beruht auf zwei Mechanismen mit dem gleichen Effekt. Die Kettenreaktion bricht ab, da nicht mehr genügend Radikale vorhanden sind. Entweder wurde durch die Nähe zur Wand zu viel Wärme abgeführt, oder die Radikale gehen durch direkte Wechselwirkung mit der Wand verloren [79, 208–212]. Der zweite Mechanismus kann auch bei hohen Temperaturen und somit auch im Fall von Selbstzündung den Flammendurchschlag verhindern. Ein Modell für die Beschreibung des Radikaleinfangs wird in [209, 211] präsentiert. Durch den Löschabstand, der für Methan etwa 2 mm [204] und Wasserstoff etwa 0,5 mm [75, 204] beträgt, kann eine ungewollte Zündung konstruktiv vermieden werden. Anwendungsbeispiele hierfür sind die Davysche Sicherheitslampe [213, 214] und aktuelle Flammenrückschlagsicherungen, wobei hier gesinterte Metallbauelemente als Gitter zum Einsatz kommen.

Ignoriert man die Komplexität des Verbrennungsprozesses, lässt sich durch vereinfachende Annahmen die homogene Totaloxidation durch eine Globalkinetik in Form einer einzelnen Reaktionsrate ausdrücken: Innerhalb bestimmter, stark eingeschränkter Betriebsbedingungen sind hierdurch auch zufriedenstellende Ergebnisse erzielbar [201, 215–219]. Typische Werte für die Aktivierungsenergie der Methanoxidation liegen bei etwa  $125 \text{ kJ mol}^{-1}$  bis  $200 \text{ kJ mol}^{-1}$  [215].

### Katalytische Totaloxidation

Bei der katalytischen Totaloxidation (CaTOx) wird durch einen Katalysator die Aktivierungsenergie der Oxidationsreaktionen reduziert. So können bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen hohe Reaktionsraten erreicht und der Vollumsatz der Brennstoffe leichter erzielt werden [220, 221]. Die chemische Reaktion läuft nicht mehr selbst-katalysiert in der Gasphase ab, sondern bevorzugt an der Katalysatoroberfläche. Der Reaktionsmechanismus unterscheidet sich folglich stark von einer normalen Verbrennung. Es findet keine Radikal-Kettenreaktion statt, sondern die Aktivierung der Edukte erfolgt an der Oberfläche des Katalysators. Hierdurch werden auch Limitierungen der Flammenstabilität gelockert. Das bedeutet, dass auch Gemische jenseits der Flammenstabilitätsgrenzen an einem Katalysator abreagiert werden können [193, 194, 203, 221–227]. Vor allem aber kann durch die reduzierte Temperatur die Bildung von Stickoxiden verringert werden [52, 192, 193, 195, 220, 226, 228, 229]. Laut Prasad, Kennedy und Ruckenstein war dies 1984 neben der stabilen Verbrennung von mageren Gemischen das vorrangige Entwicklungsziel für katalytische Brenner. In der Abgasreinigung von Kraftfahrzeugen kommen diese beiden besonderen Eigenschaften der katalytischen Verbrennung zur Anwendung [192, 194, 221].

---

Als Katalysatoren werden vor allem Edelmetalle wie Platin [224, 230–237] und Palladium [238–245] eingesetzt. Aber auch einige Oxide von Übergangsmetallen zeigen hinreichende Aktivität für die Oxidation von Kohlenwasserstoffen [80, 221, 246].

Die Modellierung der katalytischen Totaloxidation ist im Vergleich zur homogenen Gasphasenreaktion einfacher. Es werden weniger Elementarschritte und vor allem weniger Komponenten zur Beschreibung des Systems benötigt. Die Bilanzierung der Gasphasenradikale kann für eine heterogen katalysierte Reaktion komplett entfallen. Ein vollständiger elementar-kinetischer Ansatz für die Oxidation von Methan, Wasserstoff und Kohlenmonoxid wurde von Deutschmann u. a. [247, 248] veröffentlicht. Er besteht aus 24 Elementarreaktionen und 18 Spezies, wovon sieben Gasphasenkomponenten sind und die übrigen adsorbierte Komplexe darstellen. Weitere elementar-kinetische Ansätze finden sich für Wasserstoff in [249–251].

Entsprechend den Modellen der heterogenen Katalyse können auch einzelne Elementarreaktionsschritte derart limitierend sein, dass sie für die Gesamtreaktion geschwindigkeitsbestimmend sind. In diesem Fall kann die komplette Reaktion in weiten Bereichen korrekt durch eine einzige Reaktionsrate beschrieben werden. Hurtado u. a. [252] untersuchten in ihrer Herleitung eines kinetischen Modells für die Oxidation von Methan an Palladium verschiedene Varianten des Eley–Rideal, Langmuir–Hinshelwood and Mars–van Krevelen-Modells. Hierbei fällt auf, dass die Aktivierungsenergie im Vergleich zur homogenen Verbrennung geringer ist.

Experimentell kann beobachtet werden, dass durch den Einsatz von Katalysatoren Wasserstoff schon bei 20 °C und Methan bei 300 °C zündet. Für 90 %igen Umsatz wird bei Wasserstoff 20 °C und bei Methan 450 °C [221] benötigt. Palladiumkatalysatoren haben sich für die Oxidation als aktivstes Edelmetall gezeigt [239–241] und erreichen Vollumsatz schon ab 500 °C [195, 238].

Die Oxidation von Wasserstoff an Platin ist extrem schnell [231, 232]. Es wurde beobachtet, dass durch die Zugabe von Wasserstoff in ein Methan-Luft-Gemisch auch die Oxidation von Methan intensiviert wird [194, 239, 247, 251, 253–257]. Beispielsweise erreichten Liu u. a. an Palladium durch eine Erhöhung der Wasserstoffkonzentration von 1,5 % auf 2,8 % eine Steigerung des Methanumsatzes von 30 % auf 78 % jeweils bei 440 °C [239].

Selbstverständlich wird auch die katalytische Oxidation durch die Morphologie des Katalysators und dessen Support beeinflusst [194, 238, 240, 258–260]. Beispielsweise konnte gezeigt werden, dass durch die Verwendung von chlorfreien Katalysatorprecursoren der Umsatz bei der katalytischen Oxidation um den Faktor 20 steigen kann [261].

Ein- und weiterführende Literatur zum Thema katalytische Oxidation findet sich in [79, 193, 220, 221, 238, 240, 262, 263]. Besonders umfangreich ist dabei *Introduction to catalytic combustion* von Hayes und Kolaczkowski [264].

---

## NO<sub>x</sub>-Bildung

Bei einer idealen Verbrennung sind Kohlenstoffdioxid und Wasser die einzigen Reaktionsprodukte. Tatsächlich beobachtet man allerdings relativ hohe Konzentrationen von unverbrannten Kohlenwasserstoffen sowie von Stickoxiden. Ein unvollständiger Umsatz von Kohlenwasserstoffen weist bei einer Flammenverbrennung auf lokale Verletzungen der Flammenstabilitätsgrenzen hin und kann mit entsprechenden Maßnahmen; höhere Verweilzeit, höhere Temperatur und bessere Durchmischung, optimiert werden [52]. Eine so auf vollständigen Umsatz optimierte Flamme tendiert im allgemeinen zu noch größerer Stickoxidproduktion. Prinzipbedingt kommt es bei allen Gasphasenverbrennungen zu höheren Temperaturen, die die Reaktion von Stickstoff mit Sauerstoff fördern [193, 240, 241]. Vier Mechanismen der NO<sub>x</sub>-Bildung sind dabei bekannt [52, 204, 241]:

- Thermisches NO<sub>x</sub> (Zeldovich-Mechanismus):  
Dieser Mechanismus beschreibt die direkte Reaktion von Stickstoff mit Sauerstoff. Dabei gilt eine Reaktion als geschwindigkeitsbestimmend die eine sehr hohe Aktivierungsenergie von 318 kJ mol<sup>-1</sup> aufweist [52, 220]. Charakteristisch für die Bildung von thermischem NO<sub>x</sub> ist folglich die benötigte hohe Systemtemperatur von etwa 1500 °C [52, 204, 228].
- Promptes NO<sub>x</sub> (Fenimore-Mechanismus):  
Der Fenimore-Mechanismus ist bei Brennstoffüberschuss zu beobachten und folgt aus der Reaktion von Stickstoff und Kohlenwasserstoff-Radikalen in der Flammenfront. Die Konzentration der Radikale und somit auch die NO<sub>x</sub>-Bildung nehmen mit der Brennstoffkonzentration zu.
- Brennstoff-NO<sub>x</sub>:  
Brennstoff-NO<sub>x</sub> bildet sich durch die Oxidation von stickstoffhaltigen Brennstoffen.
- Distickstoffoxid-NO<sub>x</sub>:  
Dieser Mechanismus ähnelt dem Zeldovich-Mechanismus, da auch hier Sauerstoff und Stickstoff miteinander reagieren. Allerdings bilden sie zunächst Lachgas (N<sub>2</sub>O) als Zwischenschritt. Diese Reaktion ist eine Drei-Körper-Reaktion und als solche steigt die Reaktionsrate mit dem Systemdruck.

Die katalytische Totaloxidation hat sich im Hinblick auf die NO<sub>x</sub>-Bildung im Gegensatz zur Flammenverbrennung als deutlich vorteilhafter herausgestellt [52, 192, 193, 220, 228, 229]. Ein entscheidender Vorteil dabei ist die verringerte Temperatur. Hierdurch kann die Bildung von Stickoxiden über den Zeldovich-Mechanismus verhindert werden. Die Abwesenheit von Gasphasenradikalen und entsprechende magere Luftverhältnisse unterbinden den Fenimore-Mechanismus. Methan sowie Wasserstoff als Brennstoffe enthalten auch keinen Stickstoff, der oxidiert werden könnte. Auch der Distickstoffoxid-Mechanismus ist bei niedrigen Drücken nur wenig aktiv, so dass bei der atmosphärischen katalytischen Totaloxidation Stickoxidkonzentrationen unter 3 PPM erreicht werden [52, 193, 194, 228, 265].



## 2.6 Verbesserungsbedarf und Mikroreaktionstechnik

Die Reformierungsverfahren, allen voran die industriell eingesetzte Dampfreformierung, werden durch Wärme- und Stofftransportvorgänge eingeschränkt. Diese Limitierungen führen dazu, dass hohe Temperaturgradienten und große Mengen an Katalysator benötigt werden, um hinreichend hohe Wärmeflüsse und Umsätze zu erreichen. Die Reaktionsrate eines konventionellen Reaktors skaliert dabei nicht direkt mit der Menge des Katalysators, sondern ist proportional zu dessen Oberfläche [26]. Beispielsweise ist bekannt, dass nur die äußeren 200  $\mu\text{m}$  der Hülle eines Katalysatorpellets katalytisch aktiv sind. Dies liegt daran, dass der im Reaktor dominierende diffusive Stofftransport den Stoffaustausch hemmt und so das Innere der Pellets nicht mehr mit Edukten versorgt wird. Diese werden bei der Diffusion ins Pellet abgebaut und sobald sich das chemische Gleichgewicht eingestellt hat, findet kein Netto-Umsatz mehr statt. Der überwiegende Teil der Katalysatormasse ist bei der Dampfreformierung daher gar nicht aktiv (vgl. Wirksamkeitsfaktor 2.4.1)

Aber auch der Stofftransport aus der Bulkphase an das Pellet selbst ist mit einem Transportwiderstand behaftet. Gleiches gilt für den Wärmetransport, wie in Abschnitt 2.4.1 dargestellt wurde. Der Wärmetransport ist bei der Dampfreformierung (Reaktion [2.5]) auf Grund des hohen Wärmebedarfs von  $\Delta_r H_{298}^\circ = 206 \text{ kJ mol}^{-1}$  von besonderer Bedeutung.

Durch die Mikroreaktions- und Mikroverfahrenstechnik können Transportvorgänge intensiviert werden [79, 180, 266–273]. Dies geschieht durch die Reduktion der charakteristischen Länge eines Transportproblems<sup>26</sup>. Namensgebend ist der Bereich kleiner 1 mm [79, 108, 133, 160, 266, 274, 275]. Besonders anschaulich wird dieser Effekt bei Betrachtung der Fourier-Zahl. Diese beschreibt die zeitliche Entwicklung eines Temperaturfeldes oder einer Stoffmengenverteilung und ist gegeben durch:

$$Fo = \alpha \frac{t}{L^2} \quad (2.107)$$

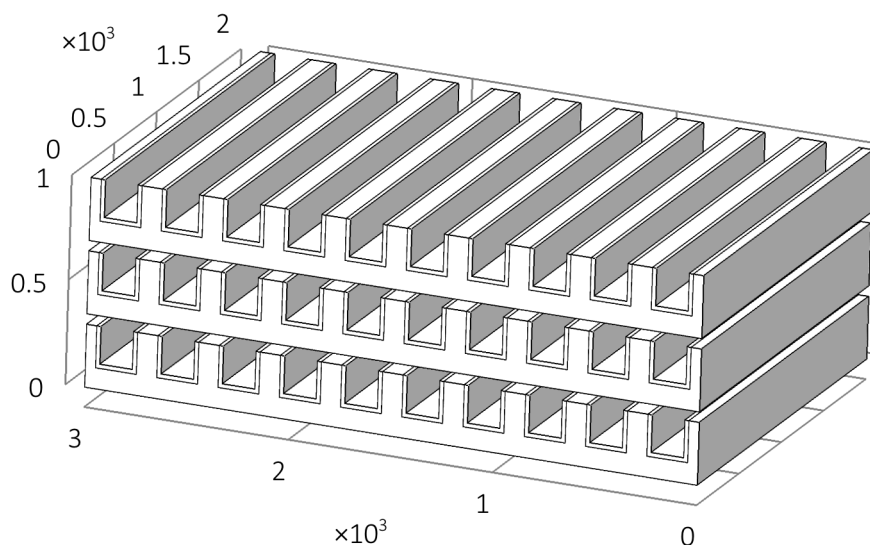
Darin ist  $\alpha$  ein Transportkoeffizient (wie zum Beispiel die Temperaturleitfähigkeit oder der Diffusionskoeffizient),  $t$  die charakteristische Zeit und  $L$  die charakteristische Länge. Die benötigte Zeit bis zum Erreichen der gleichen Temperaturverteilung (gleiche Fourier-Zahl) steigt quadratisch mit der charakteristischen Länge; d.h. bei einer Halbierung der Länge sinkt die Zeit um den Faktor Vier.

Ausgleichsprozesse von Stoffen und Wärme können durch die Mikroreaktionstechnik um Größenordnungen beschleunigt werden [108, 181, 187, 275–280].

Ein möglicher Lösungsansatz liegt jetzt darin, die Pellets auf die aktive Schicht von nur 200  $\mu\text{m}$  zu reduzieren und den Hohlraum zwischen ihnen zu minimieren. Hierdurch wird der gesamte unterversorgte Bereich im Katalysator eingespart und die Effektivität deutlich gesteigert [62, 145]. Die direkte Umsetzung in Form einer Schüttung sehr kleiner Pellets ist auf Grund der sich einstellenden enormen Druckverluste nicht geeignet [26]. Stattdessen werden Mikroreaktoren in Form von beschichteten Kanälen realisiert. Ein Beispiel zeigt Abbildung 2.27. Der hier dargestellte Mikroreaktor besteht aus mehreren Platten, in die Kanäle gefräst wurden. Dies entspricht der konventionellen Herstellungsvariante [281]. Die Kanäle

<sup>26</sup> Ein Beispiel ist die Tasse Kaffee, in die man einen Zuckerwürfel gibt. Damit sich der Zucker nun ohne zu rühren verteilt, müsste man sehr lange warten. Der Abstand vom Tassenboden bis zur Oberfläche ist relativ weit. Würde man den Inhalt der Tasse allerdings zuvor auf Teelöffel aufteilen und in jeden Teelöffel eine entsprechend kleinere Menge Zucker geben, so würde sich die Zeit bis zum Verteilen des Zuckers deutlich verringern, da auch die Strecke kleiner geworden ist.



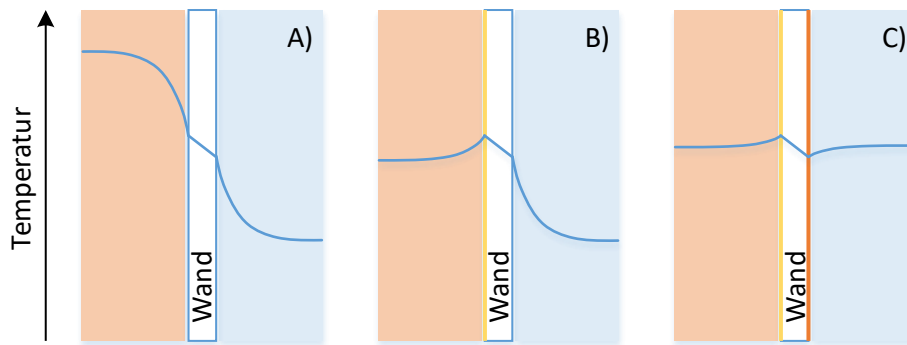


**Abbildung 2.27:** Darstellung eines konventionellen Platten-Mikroreaktor.

werden durch das Beschichten mit Katalysatoren aktiviert. Im Anschluss werden die einzelnen Platten miteinander verbunden. Durch eine geeignete Wahl der Dicke der katalytischen Beschichtung kann die Ausnutzung des Katalysators maximiert werden. Die tatsächlich katalytisch aktive innere Oberfläche pro Reaktorvolumen ist bei Mikroreaktoren somit viel höher als bei konventionellen Reaktoren.

Auf dieselbe Weise kann man auch den Einfluss von Wärmetransportwiderständen und somit den benötigten Temperaturgradienten reduzieren [274, 282]. Neben dem verringerten Transportweg spielt hier allerdings noch ein weiterer Effekt eine Rolle. Abbildung 2.28 zeigt den Wärmedurchgang durch eine Reaktorwand. Zunächst wird der konventionelle Fall betrachtet. Eine exotherme Gasphasenreaktion liefert die Wärme für eine endotherme Reaktion. Es wird hierbei angenommen, dass beide Reaktionen quasi-homogen, also verteilt über den Kanal, stattfinden. Es entstehen starke Temperaturgradienten. Im zweiten Fall wird die exotherme Reaktion durch einen auf der Reaktorwand aufgetragenen Katalysator aktiviert. Die Reaktion läuft jetzt bevorzugt bis ausschließlich am Katalysator an der Wand ab. Die Wärme muss nun nicht mehr vom Kanal zur Reaktorwand transportiert werden. Das Temperaturmaximum liegt nun an der Wand. Im dritten Fall wird nun auch die endotherme Reaktion durch eine Wandbeschichtung katalysiert. Der Ort der Wärmequelle und der Wärmesenke liegen nun fast aufeinander und der Reaktor ist fast isotherm. Ein derartiger Betriebszustand ist nur auf Grund des hohen Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnisses von Mikroreaktoren möglich.

Innerhalb eines Mikroreaktors lässt sich die Temperatur leichter kontrollieren, da Wärme viel einfacher ab- und zugeführt werden kann. Hierdurch wird auch die Regelbarkeit des Reaktors verbessert, da die Masse an benötigtem Katalysator und somit auch die thermische Masse des Reaktors verringert wird [136, 285, 286]. Dies führt auch zu einem schnelleren An- und Abfahren des Systems [79].



**Abbildung 2.28:** Temperaturprofile beim Wärmedurchgang durch eine Reaktorwand ohne und mit Katalysatorbeschichtung [283, 284].

- A) Ausgeprägte Temperaturgrenzschichten beim Wärmedurchgang von einer exothermen auf eine endotherme homogene Gasphasenreaktion.
- B) Durch die, in Folge der mit Katalysator beschichteten Wand, heterogen katalysierten Gasphasenreaktion wird der Wärmedurchgang intensiviert. Das Temperaturmaximum liegt nun in der Katalysatorschicht und der Temperaturgradient ist geringer.
- C) Deutlich verbesserter Wärmedurchgang und quasi isothermer Betrieb durch beidseitige Katalysatorbeschichtung. Temperatur Maximum und Minimum liegen in den katalytischen Schichten und somit sehr nah bei einander.

Die Vor- und Nachteile von Mikroreaktoren lassen sich wie folgt zusammenfassen:

Vorteile:

- intensivierte Transportvorgänge
- höhere Katalysatorausnutzung
- bessere Regelbarkeit
- dynamischeres Verhalten
- genaue Verweilzeitverteilung

Nachteile:

- höhere Fertigungskosten
- schlechte Kostendegression
- geringer Erfahrungsschatz

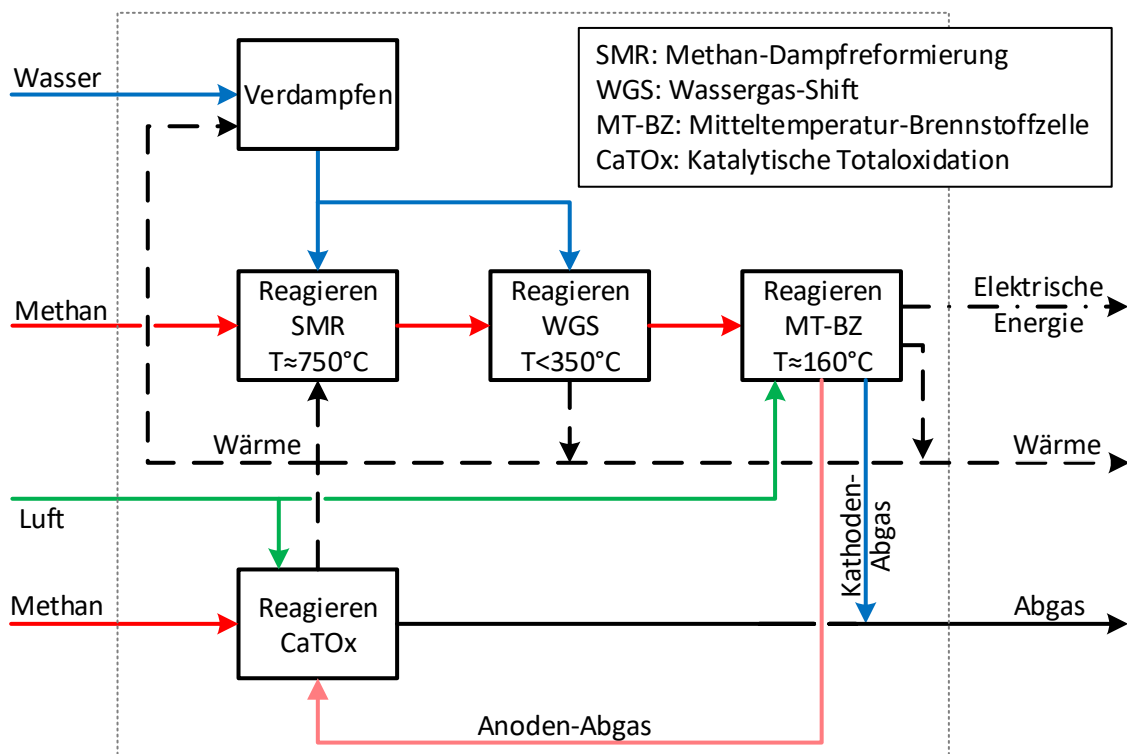
Die Anwendbarkeit der Mikroreaktionstechnik ist nicht generell gegeben. Die Mikroreaktoren sind in der Fertigung deutlich teurer, als konventionelle Festbettreaktoren. Die Prozessintensivierung muss im Betrieb diesen Mehraufwand rechtfertigen. Dies kann beispielsweise auch durch verringerte Start-Zeiten und Sicherheitsbetrachtungen erfolgen. So können durch die sehr hohen Wärmeübertragungsraten auch stark exotherme Reaktionen in Mikroreaktoren inhärent sicher durchgeführt werden (vgl. auch Löschabstand in Abschnitt 2.5).

### 3 Modellierung eines Kleinst-Kraft-Wärme-Kopplungs-Kraftwerks auf Prozessebene

#### Thermodynamische Analyse

Im folgenden Kapitel werden verschiedene Prozessvarianten eines Kleinst-Kraft-Wärme-Kopplungs-Kraftwerks basierend auf einer Brennstoffzelle auf der Systemebene modelliert und ausgewertet. Die Verfahrensentwicklung orientiert sich dabei an dem methodischen Vorgehen von Pahl und Beitz [287] und Blaß [288]. In Abbildung 3.1 ist beispielhaft ein vereinfachtes Grundfließbild eines der betrachteten KWK-Prozesse dargestellt.

Definitionsgemäß versteht man unter Kraft-Wärme-Kopplung die gleichzeitige Gewinnung von Strom



**Abbildung 3.1:** Vereinfachtes Grundfließbild des KWK-Prozesses bestehend aus Methan-Dampfreformierung und Mitteltemperatur-Brennstoffzelle.

und Nutzwärme [46, 288]. In konventionellen Kraftwerken<sup>27</sup> wird die Energie des Brennstoffs in elektrische Leistung, aber auch in Abwärme<sup>28</sup> gewandelt. Das Temperaturniveau der Abwärme eines Kraftwerks wird bewusst möglichst niedrig gewählt. Dies erhöht die Qualität der Energiewandlung und damit den Wirkungsgrad (vgl. Abschnitt 2.1.3, Seite 26). Allerdings ist Abwärme auf derart niedrigem Temperaturniveau nicht weiter nutzbar. Um die Abwärme weiter verwenden zu können, muss die Temperatur angehoben werden. Dies geschieht auf Kosten des elektrischen Wirkungsgrades des Kraftwerks. Insgesamt steigt allerdings der Gesamtnutzen, da nun elektrische Energie und Wärme gewonnen werden. Der Wirkungsgrad einer Brennstoffzelle ist im Gegensatz zu konventionellen Wärmekraftmaschinen nicht an den Carnot-Wirkungsgrad und damit auch nicht an die obere/untere Prozesstemperatur gekoppelt. Allerdings entsteht auch in einer Brennstoffzelle Abwärme durch Verluste. Diese fällt allerdings auf der

<sup>27</sup> basierend auf dem Funktionsprinzip der Wärmekraftmaschine.

<sup>28</sup> Diese ist nach dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik für die Energiewandlung zwingend notwendig.

---

Betriebstemperatur der Brennstoffzelle an und diese ist deutlich höher als die untere Prozesstemperatur eines konventionellen Kraftwerkes. Bei der Nutzung der Abwärme einer Brennstoffzelle entsteht dieser Zielkonflikt nicht. Darüber hinaus kann der erreichbare Wirkungsgrad einer Brennstoffzelle als Energiewandler deutlich höher sein, als der von konventionellen Kraftwerken, wie in Abschnitt 2.1.3, Seite 27 gezeigt wurde. Brennstoffzellen eignen sich folglich besonders gut für den Einsatz in einer KWK-Anlage. Allerdings wird für den Betrieb von Brennstoffzellen Wasserstoff benötigt und für Wasserstoff gibt es in der Bundesrepublik kein Versorgungsnetz. Es ist ein zusätzliches Brenngasaufbereitungssystem notwendig. Dieses wandelt Erdgas, für das eine flächendeckende Infrastruktur verfügbar ist, in Wasserstoff um. Aus Abbildung 3.1, in der eine Brennstoffzelle (MT-BZ) samt Brenngasaufbereitungssystem dargestellt ist, wird ersichtlich, dass sich einzelne Units wechselseitig beeinflussen. Die hierdurch erhöhte Komplexität des Prozesses wird durch die Wechselwirkung der wärmetechnischen Verschaltung des Brenngasaufbereitungssystems und der Brennstoffzelle noch weiter gesteigert. Auf Grund der Wechselwirkung zwischen den Prozessschritten kann der thermodynamische Gesamtwirkungsgrad einer solchen Anlage nicht mehr aus den Wirkungsgraden der einzelnen Komponenten bestimmt werden. Die optimale Gesamtlösung ergibt sich nicht aus der Betrachtung der einzelnen Teillösungen. Als Konsequenz ist die Analyse und Bewertung von unterschiedlichen Gesamtlösungen nötig.

Für die Bewertung von Brennstoffzellen-basierten KWK-Anlagen folgt, dass über die Modellierung und Analyse der einzelnen Apparate hinaus, das Gesamtsystem und insbesondere die Wärmeintegration des Gesamtsystems untersucht werden muss. Hierfür eignet sich eine Exergieanalyse besonders, da sie unterschiedliche Energieformen in Bezug auf die Arbeitsfähigkeit bewertet. Elektrische Energie ist beispielsweise stets höherwertig als Wärme, da sich erstere komplett in Wärme überführen lässt. Für den umgekehrten Fall von Wärme in elektrische Energie gilt dies nicht (vgl. Abschnitt 2.1.3, Seite 26). Der elektrische Wirkungsgrad ist daher auch bei einem hohen Gesamtwirkungsgrad der Anlage ein kritischer Prozessparameter. Gerade im Kontext von dezentralen Energieversorgungseinheiten wie Kleinst-Kraft-Wärme-Kopplungs-Anlagen kommt hinzu, dass die Wärmenachfrage über das Jahr sehr veränderlich und nicht zwingend immer gegeben ist. Beispielsweise beträgt der Wärmebedarf eines Einfamilienhauses im Juli verglichen mit dem Januar nur noch einen Bruchteil von 15 % bis 20 %<sup>29</sup>.

Eine in dieser Arbeit nicht weiter betrachtete alternative Wärmesenke stellen Absorptionskältemaschinen dar. Bei dieser Art der Klimaanlage wird die Kältemaschine über einen thermischen Kompressor betrieben und ihr Strombedarf somit minimiert. Der thermische Kompressor hat einen Wärmebedarf auf dem Temperaturniveau von etwa 120 °C<sup>30</sup> und würde somit auch im Sommer eine sinnvolle Senke für Abwärme darstellen. Da die Möglichkeit einer Retro-Fit-Klimaanlage in den meisten Wohnungen nicht gegeben ist, wurde das Prinzip der Absorptionskältemaschine nicht weiterverfolgt.

Als Rohstoff wird für alle Prozessvarianten, stellvertretend für Erdgas, Methan eingesetzt. Infolgedessen wird auf eine Entschwefelungs-Einheit verzichtet. Hauptsächlich wird der Einsatz einer Mitteltemperatur-Brennstoffzelle in Kombination mit der Wasserdampfpreformation untersucht. Zum Vergleich wird auch eine Prozessvariante mit oxidativer Dampfpreformierung als Brenngasaufbereitungsschritt und ein weiteres Design mit Niedrigtemperaturbrennstoffzelle erstellt.

---

<sup>29</sup> hängt stark vom Wärmedämmstandard des betrachteten Hauses ab, aber auch allgemein gilt, dass im Sommer weniger geheizt wird, als im Winter [289, 290].

<sup>30</sup> Wenn Wasser als Kältemittel eingesetzt wird.

---

## Skalierbarkeit und Leistungsklasse

Alle Prozessschritte der hier betrachteten Verfahren, insbesondere die Brennstoffzelle, lassen sich in Bezug auf die Leistung skalieren. D.h., dass eine Brennstoffzelle mit der doppelten Leistung bei gleicher Effizienz die doppelte aktive Oberfläche benötigt und folglich nur größer dimensioniert werden muss. Darum ist die tatsächliche, absolute elektrische Leistung der Verfahren nicht ausschlaggebend.

Die Ergebnisse dieses Kapitels bestehen aus Energieeffizienzanalysen, die das Verhältnis von Leistung zu Aufwand darstellen. Aufgrund der Skalierbarkeit des Prozesses können die gewonnenen Erkenntnisse und die beobachteten Zusammenhänge auch auf einen Prozess mit höherer Nennleistung übertragen werden.

Für die Auslegung der Prozesse wurde eine elektrische Leistung von 300 W gewählt. Dies entspricht im Jahr mit etwa 2600 kWh dem Strombedarf eines 2-3 Personenhaushalts. Diese Leistungsklasse liegt unterhalb der MikroKWK-Klasse und orientiert sich am Bedarf von Etagenwohnungen.

---

### 3.1 Methodisches Vorgehen

---

Zu Beginn des Kapitels werden die untersuchten Prozesse kurz in Form von vereinfachten Grundfließbildern vorgestellt. Hierdurch werden die benötigten Funktionen des Verfahrens ersichtlich. Nach der Betrachtung der Funktionsebene folgt die Physikebene mit der Beschreibung der einzelnen Prozessschritte und ihrer jeweiligen Modellierungsansätze. Aus den Einzeloperationen wurden Verschaltungen entwickelt und bilanziert. Die Ergebnisse der Wärmeintegrationen in Teilen vorwegnehmend, werden die Verschaltungen in verfahrenstechnischen Fließbildern präsentiert. Diese Fließbilder stellen dann die Grundlage der Prozesssimulation dar. Der iterative Prozess zur Erstellung der Verschaltung wird zu Gunsten der Ergebnisdarstellung nur bedingt behandelt. Hauptaugenmerk liegt auf den Prozessoptimierungen hinsichtlich der Betriebsparameter, die aus Sensitivitätsanalysen abgeleitet werden. Die Sensitivitätsanalysen werden in Form von Enthalpie-Summenkurven und Linnhoff-Analysen [291, 292] dargestellt. Die Enthalpie-Summenkurven stellen dabei einen energetischen Fingerabdruck des gesamten Verfahrens dar und zeigen das Wärmeintegrationspotential auf. Da der Nutzen, bzw. die Auslegungsleistung, bei allen Verfahren gleich ist, folgt aus der Betrachtung des Wärmeintegrationspotentials eine Abschätzung des Wirkungsgrades.

Auf Basis der optimierten Prozesse wurde jeweils ein Wärmeübertragernetzwerk ausgelegt und so die Wärmeintegration ausgearbeitet. Für die auf diese Weise erstellten Verfahren, wurde anschließend eine exergetische Analyse durchgeführt, die die einzelnen Prozessschritte und Mischungspunkte berücksichtigt. Die Exergie-Analyse als Erweiterung der Energie-Analyse betrachtet in Form eines exergetischen Gesamtwirkungsgrades neben der elektrischen Leistung und der Abwärmemenge auch im Besonderen die Qualität der Abwärme [293, 294].

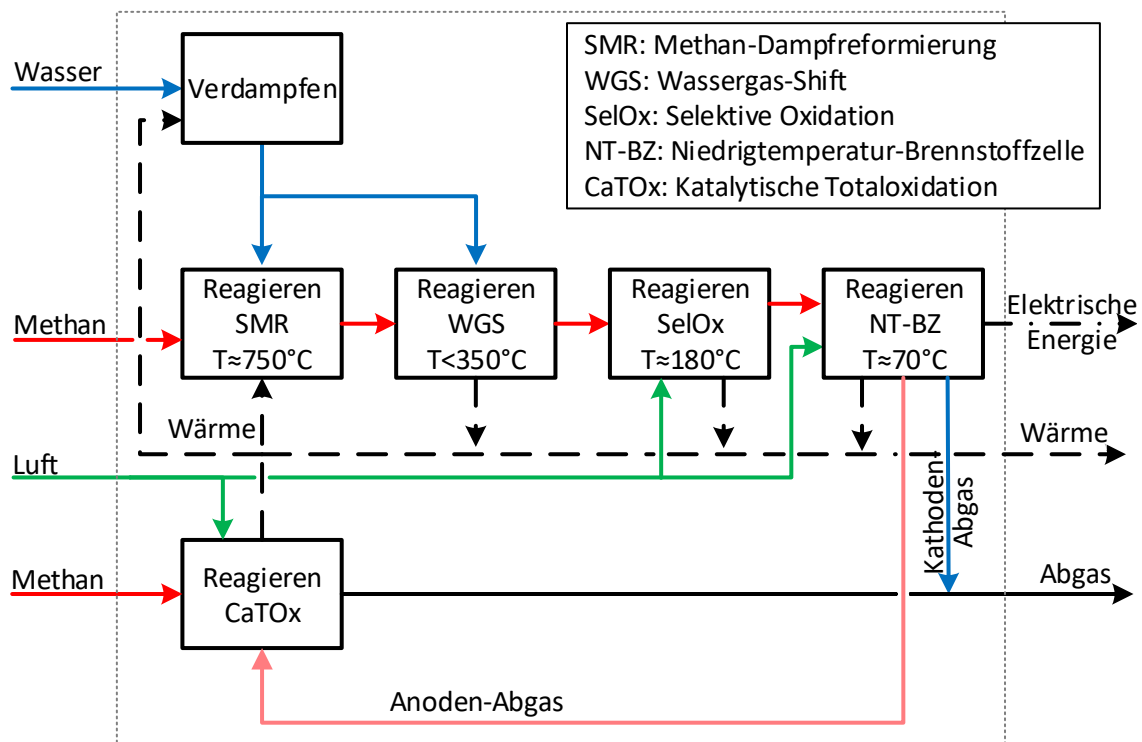
Bei der Modellierung der Systemebene wurde darauf geachtet, den Komplexitätsgrad der einzelnen Prozessschritte gering zu halten. Auf diese Weise sind generelle Aussagen möglich, die nicht durch Annahmen, die in hochkomplexen Systemen getroffen werden müssen, eingeengt werden [295]. Die Modelle müssen dabei allerdings noch in der Lage sein, die untersuchte Fragestellung zu beantworten [296]. In der hier betrachteten Systemebene wird beispielsweise die geometrische Dimension und die Bauart der Apparate bewusst nicht betrachtet. Das Auslegen der Bauteile ist eine chronologisch nachgeordnete Tä-

tigkeit des Detail-Engineerings [288]. Für den Methan-Dampfreformer wurde eine mögliche Ausprägung in Form eines Mikroreaktors in Kapitel 4.2 untersucht.

### 3.2 Grundfließbilder der Prozessvarianten

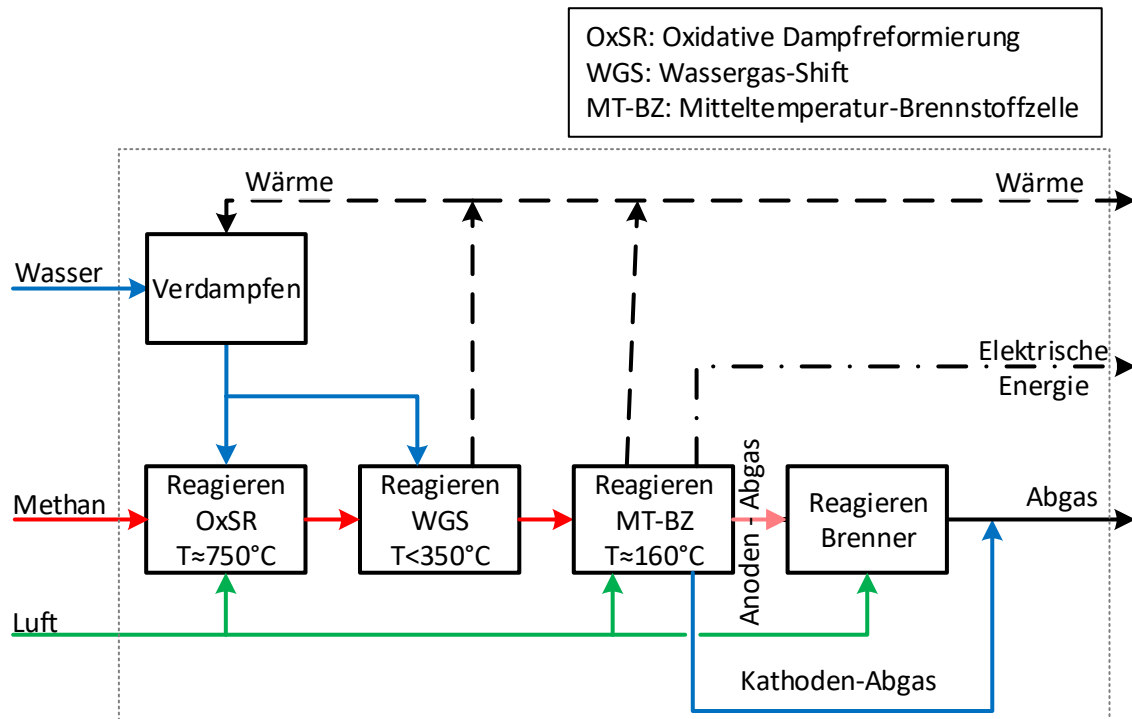
Die untersuchten Prozessvarianten sind die folgenden Kombinationen aus Brenngasaufbereitungssystem und Brennstoffzellenbauart:

- Methan-Dampfreformer mit Mitteltemperatur-Brennstoffzelle (Abbildung 3.1),
- Methan-Dampfreformer mit Niedrigtemperatur-Brennstoffzelle (Abbildung 3.2),
- Oxidative Dampfreformierung mit Mitteltemperatur-Brennstoffzelle (Abbildung 3.3),
- Die partielle Oxidation als Brenngasaufbereitungsverfahren wird nicht speziell modelliert, ihre Eignung aber dennoch auf Basis der durch andere Verfahren gewonnenen Ergebnisse diskutiert.



**Abbildung 3.2:** Vereinfachtes Grundfließbild des KWK-Prozesses bestehend aus Methan-Dampfreformierung und Niedrigtemperatur-Brennstoffzelle.

Abbildung 3.1 auf Seite 67 zeigt ein Grundfließbild des Verfahrens mit Methan-Dampfreformierung und Mitteltemperatur-Brennstoffzelle. Als Edukte werden Methan, Wasser und Luft eingesetzt. Das Wasser muss dabei zunächst verdampft werden. Die für die Reformierung benötigte Reaktionswärme liefert ein Brenner (hier: CaTOx). Nach der Reformierung wird der Kohlenstoffmonoxid-Anteil im Synthesegas durch einen Wassergas-Shift-Reaktor reduziert. Der Wasserstoff des Gasgemisches wird anschließend in der Brennstoffzelle verstromt und so elektrische Energie gewonnen. Das Anodenabgas wird schließlich zusammen mit Methan thermisch verwertet.



**Abbildung 3.3:** Vereinfachtes Grundfließbild des KWK-Prozesses bestehend aus Oxidativer Dampfreformierung und Mitteltemperatur-Brennstoffzelle.

In dem in Abbildung 3.2 dargestellten Verfahren wurde die Mitteltemperatur-Brennstoffzelle durch eine Niedrigtemperatur-Version ersetzt. Für den Einsatz der Niedrigtemperatur-Brennstoffzelle wird ein weiterer Feinreinigungsschritt benötigt; die selektive Oxidation. Das Verfahren ähnelt ansonsten dem der Mitteltemperatur-Brennstoffzelle.

Als letzte Variante der Brenngasaufbereitungstechnologie wird die oxidative Dampfreformierung modelliert. Wie aus dem Grundfließbild 3.3 ersichtlich wird, ist der Prozess einfacher aufgebaut, da die oxidative Dampfreformierung keinen externen Wärmebedarf besitzt. Der Brenner kann entfallen und das Verfahren benötigt auch nur einen Methan-Zulauf. Der gesamte Prozess ist geradliniger, weil auf die Rückführung des Anodenabgases verzichtet werden kann. Allerdings ist eine thermische Verwertung des Anodenabgases auch in diesem Verfahren nötig, da das Abgas brennbare Bestandteile enthält. Es kommt folglich auch hier ein Brenner zum Einsatz. Allerdings ist dieser nachgeschaltet und dient nicht der Wärmebereitstellung, sondern nur der thermischen Verwertung von Restbestandteilen. Eine Wechselwirkung, wie bei der Wasser-Dampfreformierung, findet nicht statt.



---

### 3.3 Modellierung der Prozesseinheiten

---

#### 3.3.1 Generelle Annahmen

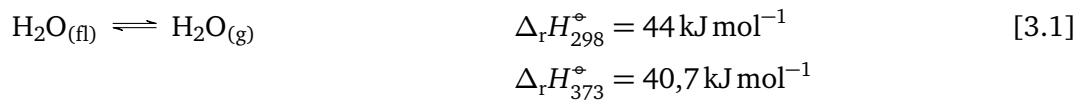
---

Bei der folgenden Prozessmodellierung werden Gleichgewichtszustände mehrerer Prozesseinheiten betrachtet. Dabei handelt es sich um stationäre Betriebspunkte. Wärme- und Druckverluste sowie der Wirkungsgrad der Leistungselektronik wurden dabei nicht berücksichtigt.

#### 3.3.2 Verdampfer

---

Im Verdampfer wird das für den Prozess benötigte Wasser in die Gasphase überführt. Die Menge wird dabei durch das Wasser zu Kohlenstoff-Verhältnis,  $S/C$ -Verhältnis, vorgegeben. Die für die Verdampfung benötigte Energiemenge folgt aus dem Wassermengenstrom und der Verdampfungsenthalpie bei der entsprechenden Siedetemperatur.



Durch das Aufwärmen der Flüssigphase oder das Überhitzen der Gasphase kann der Energiebedarf auch weiter steigen.

#### 3.3.3 Methan-Wasserdampfreformer

---

Im Methan-Wasserdampfreformer findet die Umwandlung von Methan zu einem wasserstoffreichen Gasgemisch statt. Die Umwandlung ist dabei nicht vollständig, sondern unterliegt dem thermodynamischen Gleichgewicht. Der Reaktionsschritt wird als Gleichgewichtsreaktor modelliert. Dies bedeutet, dass das Reaktionssystem der Methan-Wasserdampfreformierung, bestehend aus den in Abschnitt 2.4.1 vorgestellten Gleichungen, entsprechend der Eintrittszusammensetzung, dem Druck und der Temperatur einen Gleichgewichtszustand erreicht. Dieser Zustand ist durch den Minimalwert der freien Enthalpie gegeben (vgl. Abschnitt 2.1.2). Hierfür muss angenommen werden, dass die Verweilzeit lang oder das Reaktorvolumen hinreichend groß ist, damit die Reaktion den Gleichgewichtszustand erreicht. Über die tatsächliche Dimension des Reaktors kann dieses Modell keine Aussage treffen. Auf Grund der hohen Betriebstemperatur und der relativ schnellen Kinetik ist die Annahme des Gleichgewichtszustandes für die Wasserdampfreformierung gerechtfertigt und allgemein gebräuchlich [25, 101, 149, 297].



Als Ausgangsgrößen liefert das Modell neben der Zusammensetzung der Komponenten auch die für die endothermen Reaktionen benötigte Energiemenge. Dabei handelt es sich um eine wichtige Größe, da diese Energiemenge an anderer Stelle aber innerhalb des Prozesses freigesetzt werden muss. Zur Optimierung des Reaktors wurde, wie aus Tabelle 3.1 ersichtlich wird, die Betriebstemperatur, sowie das  $S/C$ -Verhältnis als variabel eingeführt.



**Tabelle 3.1:** Annahmen & Parameter des Methan-Wasserdampfreformers

Gleichgewichtsreaktor Isotherm	
Prozessgrößen	
Temperatur	600 °C bis 800 °C
Druck	1 bar
$S/C$	2,5 bis 4,0

### 3.3.4 Wassergas-Shift-Stufe

Die Wassergas-Shift-Reaktion [3.4] wandelt Kohlenstoffmonoxid zusammen mit Wasser in Wasserstoff und Kohlenstoffdioxid um:



Dabei wird die Wasserstoffausbeute erhöht und gleichzeitig die Konzentration des Katalysatorgifts Kohlenstoffmonoxid reduziert. Dieser Prozessschritt lässt sich sowohl der Produktaufreinigung als auch der eigentlichen Synthese zuordnen.

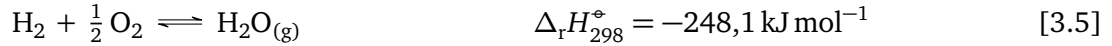
Auch bei der Wassergas-Shift-Reaktion handelt es sich um eine Gleichgewichtsreaktion. Im Gegensatz zur industriellen Praxis, in der mehrere adiabate Gleichgewichtsstufen in Reihe geschaltet werden, wird der Reaktionsschritt als einfache Gleichgewichtsstufe implementiert. Die Aneinanderreihung adiabater Reaktoren erlaubt es, die gesteigerte Katalysatoraktivität bei höheren Temperaturen zu nutzen. Die Reaktoren werden dadurch insgesamt kleiner, wie in Abschnitt 2.4.5 ausgeführt wird. Da die geometrische Dimension der Reaktoren auf dieser Modellierungsebene nicht betrachtet wird, kann der WGS-Reaktor vereinfacht als eine Gleichgewichtsstufe auf dem niedrigsten Temperaturniveau angesehen werden. Die Zusammensetzung entspricht also dem Ausgang der Niedrigtemperatur-Shift-Stufe. Die Annahmen hierbei sind, dass die Verweilzeit hoch genug ist, um den Gleichgewichtszustand zu erreichen und dass die Reaktion selektiv abläuft (Keine Umkehrung der Reformierung). Die Betriebsparameter werden in Tabelle 3.2 aufgelistet.

**Tabelle 3.2:** Annahmen & Parameter des Wassergas-Shift-Reaktors

Gleichgewichtsreaktor Anisotherm	
Prozessgrößen	
Eintrittstemperatur	360 °C
Austrittstemperatur	220 °C
Druck	1 bar

### 3.3.5 Mitteltemperatur- und Niedrigtemperatur-Brennstoffzelle

Durch die Brennstoffzelle wird die chemisch gebundene Energie des Brennstoffs in elektrische Energie und Wärme umgewandelt. Sie ist der Energiewandler des Prozesses:



Das Verhältnis, in dem elektrische Energie und Wärme freigesetzt werden, ist durch den Wirkungsgrad der Brennstoffzelle gegeben. Dieser unterliegt je nach Bauart und Betriebspunkt unterschiedlichsten Limitierungen. Deswegen ist die Modellierung des Wirkungsgrades sehr anspruchsvoll<sup>31</sup> und auch nicht das Ziel dieser Arbeit.

Stattdessen wird der Wirkungsgrad als konstanter Parameter entsprechend Tabelle 3.3 vorgegeben. Hierfür sind einschränkende Annahmen notwendig:

- Es wird nur ein einziger Lastpunkt auf der Strom-Spannungs-Kennlinie der Brennstoffzelle angefahren. Hierdurch wird ein zellflächen-abhängiger Wirkungsgrad festgelegt.
- Die Brennstoffzelle besitzt, unabhängig von ihrer Bauart, stets eine so große aktive Zellfläche, dass die dominierenden, oberflächenspezifischen Widerstände<sup>32</sup> aller betrachteter Brennstoffzellen gleich groß sind. Der Wirkungsgrad der unterschiedlichen Brennstoffzellen ist damit identisch, ihre geometrische Dimension jedoch nicht.

Durch diese Vereinfachungen kann die Brennstoffzelle als einfacher Reaktor mit vorgegebenem Umsatz modelliert werden. Die unterschiedliche Leistungsdichte der verschiedenen Brennstoffzellenbauarten wird zwar dabei vernachlässigt, jedoch ist die geometrische Dimension, wie bereits erwähnt, nicht Teil der Betrachtung auf der Systemebene. Stattdessen liegt der Fokus der Untersuchung auf unterschiedlichen Konfigurationen des Brenngasaufbereitungssystems.

Aus diesen Gründen wird der Wirkungsgrad der unterschiedlichen Brennstoffzellenbauarten auf 50 % konstant festgelegt. Dies bedeutet, dass von der Energie des in der Brennstoffzelle umgesetzten Wasserstoffes jeweils die Hälfte in elektrische Leistung und in Wärme gewandelt wird. Die weiteren Betriebsparameter sind in Tabelle 3.3 zusammengefasst. Dabei sind  $\lambda_{An}$  und  $\lambda_{Ka}$  die Verhältniszahlen der Anode bzw. der Kathode. Sie beschreiben das Verhältnis von zugeführten Edukten zu in der Brennstoffzelle abreagierenden Edukten. Für die Kathode ist die Zahl identisch mit der von Verbrennungsmotoren bekannten Luftzahl.

$$\dot{n}_{\text{H}_2, \text{Verbrauch}} = \eta_{el} \frac{-P}{\Delta_r H(T)} \quad (3.1)$$

$$\dot{n}_{\text{H}_2, \text{Bedarf}} = \lambda_{An} \dot{n}_{\text{H}_2, \text{Verbrauch}} \quad (3.2)$$

Schließlich wird über die Variable  $y_{\text{CO}, \text{max}}$  überprüft, ob die Kohlenstoffmonoxidkonzentration unterhalb

<sup>31</sup> Generell ist er eine Funktion von der Temperatur, den Partialdrücken (besonders  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{O}_2$ ), der Fahrweise (Stöchiometrie) aber auch von der Stromdichte im aktuellen Betriebspunkt, die mit der geometrischen Größe der Brennstoffzelle skaliert.

<sup>32</sup> wie der Ionentransport und die Aktivierungsüberspannungen

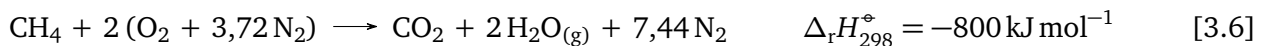
**Tabelle 3.3:** Annahmen & Parameter der Mitteltemperatur- und Niedrigtemperatur-Brennstoffzelle.

Umsatzreaktor		
Isotherm		
Prozessgrößen		
	HTPEM	NTPEM
Temperatur	160 °C	70 °C
Druck	1 bar	1 bar
$\eta_{el}$	50 %	50 %
$\lambda_{An}$	1,15 bis 1,5	1,15 bis 1,5
$\lambda_{Ka}$	2,5	2,5
$P_{el}$	300 W	300 W
$y_{CO,max}$	1 %	3 PPM

der maximalen Eintrittskonzentration des Brennstoffzellentyps liegt. Das nötige Feuchtemanagement der Niedrigtemperatur-Brennstoffzelle wird als gegeben angenommen und nicht weiter berücksichtigt.

### 3.3.6 Katalytischer Brenner

Im katalytischen Brenner, CaTOx genannt, findet die Oxidation von Brennstoffen, wie Kohlenstoffmonoxid, -dioxid, Wasserstoff und Methan, statt. Durch die bei der Reaktion freigesetzte Wärme versorgt der Brenner den Prozess mit Heizleistung. Dabei laufen die folgenden, stark exothermen Reaktionen ab:



Die Oxidationsreaktionen sind normalerweise infolge der hohen adiabaten Verbrennungstemperaturen autokatalysiert und finden mit Flammenbildung statt. Der Einsatz eines Katalysators hat auf die Oxidation, wie in Abschnitt 2.5 genauer ausgeführt, mehrere Vorteile. Durch den Katalysator wird die Reaktionsbarriere gesenkt, so dass schon bei niedrigeren Temperaturen eine stabile Oxidation stattfindet. Die heterogen katalysierte Oxidation kann auch in breiteren Konzentrationsbereichen und bei sehr niedrigen Luftzahlen betrieben werden.

Der Umsatz ist dabei typischerweise, sofern genügend Sauerstoff vorhanden ist, vollständig (entsprechend dem thermodynamischen Gleichgewicht). Die Betriebsdaten des CaTOx werden in Tabelle 3.4 aufgeführt. Mit  $\lambda_{\text{CatOx}} = 1,05$  wird der katalytische Brenner mit einem vergleichsweise geringen Verbrennungsluftverhältnis betrieben.

**Tabelle 3.4:** Annahmen & Parameter des katalytischen Brenners.

Gleichgewichtsreaktor	
Isotherm	
Prozessgrößen	
Temperatur	660 °C
Druck	1 bar
$\lambda_{\text{CatOx}}$	1,05

### Flammenbrenner

Das Modell einer Flammenverbrennung basiert auf einem adiabaten Reaktor. Dem System wird weder Wärme entzogen, noch eine Reaktionstemperatur vorgegeben. Es stellt sich infolge der freigesetzten Verbrennungsenthalpie die adiabate Verbrennungstemperatur ein. Um die Wärme zu übertragen, muss das heiße Abgas durch einen Wärmeübertrager geführt werden. Wie aus Tabelle 3.5 hervorgeht, wird die Flammenverbrennung mit einem höheren Luftüberschuss von 1,3 betrieben.

**Tabelle 3.5:** Annahmen & Parameter des katalytischen Brenners.

Gleichgewichtsreaktor	
Adiabat	
Prozessgrößen	
Druck	1 bar
$\lambda_{\text{Flamme}}$	1,3

### 3.3.7 Kondensator

Ein Kondensator ist ähnlich dem Verdampfer ein Wärmeübertrager, in dem ein Phasenwechsel stattfindet. Durch den Kondensator, der den Abgasen so viel Wärme entzieht bis das darin enthaltene Wasser teilweise kondensiert, kann Prozesswasser zurückgewonnen werden. Der hierdurch ermöglichte Wasserkreislauf hilft die Menge an Frischwasser zu reduzieren. Zusätzlich wird Kondensationswärme freigesetzt.

Die Menge an Wasser, die kondensiert werden kann, hängt vom Partialdruck des Wassers im Abgasstrom, sowie der minimalen Betriebstemperatur des Kondensators ab. Diese Temperatur wird durch die Annahme einer externen Wärmesenke vorgegeben, beispielsweise durch die Rücklauftemperatur einer Heizung oder der Frischwassertemperatur. Der sich im Kondensator einstellende Enthalpie-Temperatur-Verlauf unterscheidet sich allerdings stark von dem des Verdampfers. Es handelt sich nämlich nicht um eine Reinstoff-Kondensation mit festem Taupunkt, sondern infolge der Anwesenheit von Permanentgasen (Stickstoff, Sauerstoff, ...) um eine Teilkondensation. Diese findet nicht beim Taupunkt des Reinstoffes und über einen größeren Temperaturbereich statt. Dieser Effekt, der in Abbildung A.2 im Anhang dargestellt wird, muss insbesondere bei der Wärmeintegration berücksichtigt werden.

$$\dot{n}_{H_2O,(l)} = \dot{n}_{H_2O,(l)}(\dot{n}_{H_2O}, p_{H_2O}, p_{vp}(T)) \quad (3.3)$$

**Tabelle 3.6:** Annahmen & Parameter des Kondensators.

Isothermer Flash	
Prozessgrößen	
Temperatur	35 °C bis 50 °C
Druck	1bar

### 3.3.8 Oxidative Dampfreformierung

Die Oxidative Dampfreformierung ist ein alternatives Reaktionskonzept für die Reformierung. Der entscheidende Vorteil dieses Verfahrens besteht in der autothermen Reaktionsführung. Die für die Dampfreformierung benötigte Wärme wird durch teilweise Oxidation von Kohlenwasserstoffen, im betrachteten Fall Methan, direkt im Reaktor erzeugt. Dadurch wird der Wärmebedarf des Reformierungsreaktors aus sich selbst heraus gedeckt (autotherm). Der Reaktor braucht keine zusätzliche Wärmequelle. Der Anteil des Methans im Zulauf, der für die Wärmeproduktion oxidiert wird, lässt sich durch die zugeführte Luft- oder Sauerstoffmenge einstellen. So führt beispielsweise die stöchiometrische Menge  $A/C = 9,53$  zur Totaloxidation mit maximaler Wärmeproduktion. Allerdings ist in diesem Fall kein Methan für die Reformierung mehr übrig. Aufgrund der Wechselwirkung von  $S/C$ ,  $A/C$  und der Zulauftemperatur muss die Lösung in Form der Wasserstoffausbeute iterativ bestimmt werden. Für jeden betrachteten Betriebszustand wurden daher die einzelnen Werte durch Optimierungsroutinen bestimmt. Wie in Abschnitt 2.4.3 erläutert, führt eine Erhöhung der Zulauftemperatur beispielsweise zu einer Reduktion des benötigten  $A/C$ -Verhältnisses. Weitere Annahmen sowie die Grenzen der zu optimierenden Parameter sind in Tabelle 3.7 aufgeführt.

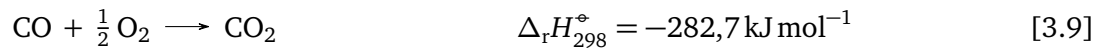
**Tabelle 3.7:** Annahmen & Parameter des Oxidativen Dampfreformers.

Gleichgewichtsreaktor	
Isotherm	
Prozessgrößen	
Temperatur	600 °C bis 800 °C
Druck	1 bar
$S/C$	0,5 bis 2,5
$A/C$	1,5 bis 4,0

### 3.3.9 Selektive Oxidation

Niedrigtemperatur-Brennstoffzellen haben nur eine sehr geringe Kohlenstoffmonoxidtoleranz. Die Konzentration von Kohlenstoffmonoxid darf in der Regel 10 PPM im Brennstoffzellen-Zulauf nicht übersteigen. Für den Betrieb einer Niedrigtemperatur-Brennstoffzelle mit Reformat-Wasserstoff ist aus diesem Grund eine weitere Aufreinigungseinheit notwendig.

Der SelOx-Reaktor ist stromaufwärts vor der Brennstoffzelle angeordnet. Seine Funktion besteht darin, Kohlenstoffmonoxid zu oxidieren, bevor es die Brennstoffzelle erreicht.



Für die Oxidation wird Sauerstoff benötigt, der dem System als Luft zugeführt wird. Zusätzlich zur gewünschten Oxidation von Kohlenstoffmonoxid kommt es zur Oxidation von Wasserstoff und somit zu Verlusten. Aus dem Vergleich von Experimentaldaten mit Gleichgewichtsbetrachtungen geht hervor, dass der Reaktor nicht als Gleichgewichtsstufe abgebildet werden kann (vgl. 2.4.6). Darum besteht der Modellierungsansatz aus der Vorgabe von Umsatz und Selektivität der einzelnen Komponenten. Die Daten hierfür wurden aus der Veröffentlichung von Manasilp und Gulari[63] entnommen. Wie in Abschnitt 2.4.6 besprochen wurde, handelt es sich hierbei um bemerkenswert gute Ergebnisse, die eine Vereinfachung auf Vollumsatz und 50 % Selektivität erlauben. Die für die Simulation verwendeten Betriebsparameter des isothermen SelOx-Reaktors sind in Tabelle 3.8 zusammengefasst.

Der hier gewählte Modellierungsansatz ist allerdings sehr restriktiv und gilt streng genommen nur für eine definierte Katalysatorbelastung bei fester Zulaufzusammensetzung. Für die Modellierung auf Systemebene mag dieser Ansatz noch vertretbar sein. In der Praxis ist der Einsatz der selektiven Oxidation allerdings sehr komplex und anspruchsvoll. Es liegen auch mehrere Versuchsberichte vor, deren Ergebnisse in Bezug auf die Selektivität deutlich schlechter sind. Das Modell ist tendenziell eher optimistisch.

**Tabelle 3.8:** Annahmen & Parameter des selektiven Oxidation Reaktors

Umsatz Reaktor Isotherm	
Prozessgrößen	
Quelle	[63]
Temperatur	140 °C
Druck	1bar
$X_{\text{CO}}$	100 % <sup>a</sup>
$X_{\text{O}_2}$	100 % <sup>a</sup>
$S_{\text{CO}}$	50 % <sup>a</sup>
$\text{O}_2/\text{CO}$	1,0

<sup>a</sup> Werte gerundet.

---

## 3.4 Methan-Dampfreformierung mit Mitteltemperatur-Brennstoffzelle

---

Bei dieser Prozessvariante wird Methan zusammen mit Wasserdampf in ein wasserstoffreiches Gasgemisch überführt. Dieses wird in einer Mitteltemperatur-Brennstoffzelle verstromt. Der Prozess hat einen hohen Dampfbedarf und benötigt eine Wärmequelle für die stark endotherme Reformierungsreaktion. Durch die Mitteltemperatur-Brennstoffzelle und ihre hohe Kohlenstoffmonoxidtoleranz entfällt eine aufwändige Reinigung des Wasserstoffstromes.

---

### 3.4.1 Prozessbeschreibung

---

In Abbildung 3.6 wird der Prozess in Form eines verfahrenstechnischen Fließbildes dargestellt. Als Edukte werden für den Betrieb nur noch Methan und Luft benötigt. Der Wasserbedarf kann durch den Einsatz eines Kondensators vollständig durch die Rückführung von Produktwasser gedeckt werden.

Das Methan wird zunächst vorgewärmt und am Mischungspunkt 1 mit Dampf ( $S/C = 2,7$ ) vermischt. Durch den Wärmeübertrager  $WÜ:R$  wird das Reaktionsgemisch auf das hohe Temperaturniveau des Reformers erwärmt. Im Reformer erreicht die Zusammensetzung die Gleichgewichtslage. Nach der Reformierung wird der Produktgasstrom gegen den Reaktorzulauf gekühlt und in den Wassergas-Shift Reaktor geführt. Auch dort wird das System equilibriert. Der wasserstoffreiche Gasstrom wird nun auf die Brennstoffzelleneintrittstemperatur abgekühlt und im Anschluss verstromt. Der Wasserstoffumsatz ist dabei nicht vollständig ( $\lambda_{An}$ ). Das Anodenabgas, welches immer noch chemische Energie in Form von Wasserstoff enthält, wird nun mit Methan und Luft gemischt (Mischungspunkt 2) und im katalytischen Brenner oxidiert. Auch diese Hochtemperatur-Reaktoreinheit wird über einen Rekuperations-Wärmeübertrager  $WÜ:C$  unterstützt. Das Abgas, welches nunmehr nur noch thermische Energie besitzt, wird am Mischungspunkt 3 mit der Kathodenabluft gemischt und im Teilkondensator abgekühlt. Dabei kann für die Reformierung benötigtes Wasser abgetrennt und weitere Nutzwärme gewonnen werden. Diese hat allerdings eine relativ niedrige Temperatur. Der vom Prozess benötigte Anteil des kondensierten Wassers wird im Anschluss wieder verdampft und recycelt. Die für den Brenner und die Brennstoffzelle genutzte Luft wird im Wärmeübertrager  $WÜ:Luft$  vorgewärmt.

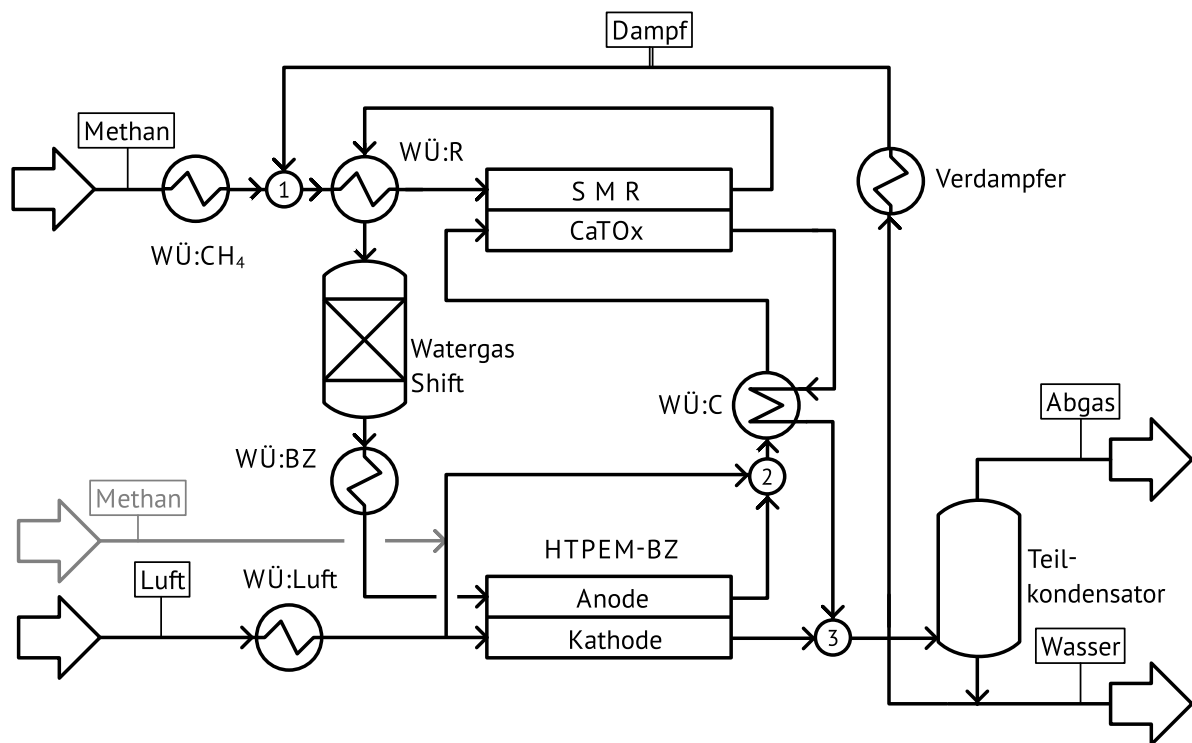
Der Prozess besteht insgesamt aus 14 Prozesseinheiten. Darunter sind vier Reaktoren und sieben Wärmeübertrager. Alle verwendeten Prozessschritte sowie die Mischungspunkte werden in Tabelle 3.9 zusammengefasst. Dabei stellt jede Prozesseinheit aus der Tabelle einen Bilanzraum dar, für den eine Stoffmengen- und eine Energiebilanz erstellt wurde. Hierfür wurde das Softwarepaket Aspen Plus® eingesetzt. Die Fließbilder der Aspen-Simulation sowie Tabellen mit allen Stoffmengenströmen befinden sich im Anhang B.1 bzw. C.

Um den Prozess berechnen zu können, muss allerdings die globale Enthalpiebilanz geschlossen werden. Dies ist in diesem besonderen Fall nötig, da die Heizleistung an einen Eduktstrom (Methan) gekoppelt ist und nicht unabhängig extern zur Verfügung gestellt wird.

### Schließen der Enthalpiebilanz

#### Bestimmung des zusätzlichen Methanmengenstroms und der Reformierungstemperatur

Die einzige Wärmequelle des Prozesses ist der katalytische Brenner. Dieser muss den gesamten Wärmebedarf decken, der hauptsächlich aus der Heizleistung für die Reformierung besteht. Hierfür wird Brennstoff und Luft benötigt. Wie in Abschnitt 3.3.6 ausgeführt wurde, kann die benötigte Menge Brennstoff



**Abbildung 3.4:** Verfahrenstechnisches Fließbild des KWK-Prozesses bestehend aus Methan-Dampfreformierung und Mitteltemperatur-Brennstoffzelle. Der zweite, grau getönte Methan-Eingang kann durch eine geeignete Prozessführung ersetzt werden.

**Tabelle 3.9:** Apparateliste für die SMR-MTBZ Prozessvariante (Abbildung 3.4).

4 Reaktoren	
SMR	Dampfreformierung
CaTOx	Katalytischer Brenner
WGS	Wassergas-Shift
HTPEM-BZ	MT-Brennstoffzelle
7 Wärmeübertrager	
WÜ:CH <sub>4</sub>	Methanvorwärmer
WÜ:Luft	Luftvorwärmer
WÜ:R	Reformer-Rekuperator
WÜ:C	Brenner-Rekuperator
WÜ:BZ	Brennstoffzellenzulauf
WÜ:Vp	Verdampfer
WÜ:Kon	Teilkondensator
3 Mischungspunkte	
1	Methan-Dampf
2	Brennstoff-Luft
3	Abgase



durch die Nutzung des Energieinhalts des Anodenabgases reduziert werden.

Im einfachsten Fall wird die Enthalpiebilanz über einen zweiten, unabhängigen Methanstrom geschlossen. Dieser wird stets so eingestellt, dass der Wärmebedarf des Prozesses gedeckt wird. Der Betrag dieses Methanstromes, der in Abbildung 3.4 grau eingezeichnet wurde, ist jedoch nicht wirklich unabhängig, sondern hängt von vielen Parametern, wie zum Beispiel der Vorwärmtemperatur des Reformers, des Wasserstoffanteils des Anodenabgases und schließlich auch von allen Parametern, die den Heizbedarf des Prozesses beeinflussen, ab. Durch eine Sensitivitätsanalyse konnten die beiden Parameter, Gleichgewichtstemperatur der Reformierung und Anodenstöchiometrie, als Freiheitsgrade identifiziert werden, die den Brenner-Methanmengenstrom beeinflussen.

Durch eine Reduktion der Reformierungstemperatur wird die Gleichgewichtslage der Reformierung verschoben und damit der Methanumsatz leicht verringert. Das Reformat enthält somit mehr Methan, welches durch den WGS-Reaktor und durch die Brennstoffzelle zum Brenner gelangt. Der Energiegehalt des Anodenabgases steigt hierdurch stark an. Auf den WGS-Reaktor und die Brennstoffzelle hat Methan bis zu Konzentrationen von 5 % bis auf Verdünnungseffekte keinen Einfluss [298–300]. Aufgrund der hohen Reaktionsenthalpie von  $\Delta_r H_{298}^\circ = -800 \text{ kJ mol}^{-1}$  müssen dabei nur geringe Mengen Methan durch das System befördert werden.

Die Alternative besteht in der Erhöhung der Anodenstöchiometrie. Hierbei wird der Brennstoffzelle deutlich mehr Wasserstoff zugeführt, als in Bezug auf ihre aktuelle Leistungsabgabe benötigt wird. Es wird also deutlich weniger Wasserstoff in der Brennstoffzelle verbraucht, als einströmt. Der Rest kann im katalytischen Brenner oxidiert werden. Diese Variante hat den Nachteil, dass der Überschusswasserstoff auch erst erzeugt werden muss, wodurch zusätzliche Verluste entstehen.

Das Schließen der Enthalpiebilanz über die Reduktion der Reformierungstemperatur auf etwa  $650^\circ\text{C}$ <sup>33</sup> hat auch eine verringerte Desaktivierung der eingesetzten Katalysatoren zur Folge, da diese stark temperaturabhängig ist.

Durch eine geeignete Wahl der Parameter kann der zweite Methanstrom ersetzt und der Prozess so vereinfacht werden. Dies wird in Abbildung 3.4 durch den grauen Methanmengenstrom zum Brenner angedeutet.

### Basisszenario

Das Basisszenario beruht auf den im Kapitel Modellbildung 3.3 angegebenen Betriebsparametern für die jeweiligen Prozesseinheiten. Parameter mit Betriebsbereich wurden für die Berechnung des Basisszenarios entsprechend Tabelle 3.10 festgelegt.

Für die Auslegungsleistung von  $300 \text{ W}_{\text{el}}$  wurden die in Tabelle 3.11 aufgeführten Produktstoffmengen-

**Tabelle 3.10:** Parameter für das Basisszenario des SMR-MTBZ-Verfahrens.

$T_{\text{SMR}}$	650 °C
$\lambda_{\text{An}}$	1, 15
$S/C$	2, 7
$T_{\text{Kond.}}$	45 °C
$\lambda_{\text{CatOx}}$	1, 05

<sup>33</sup> bei  $\lambda_{\text{An}} = 1, 15$

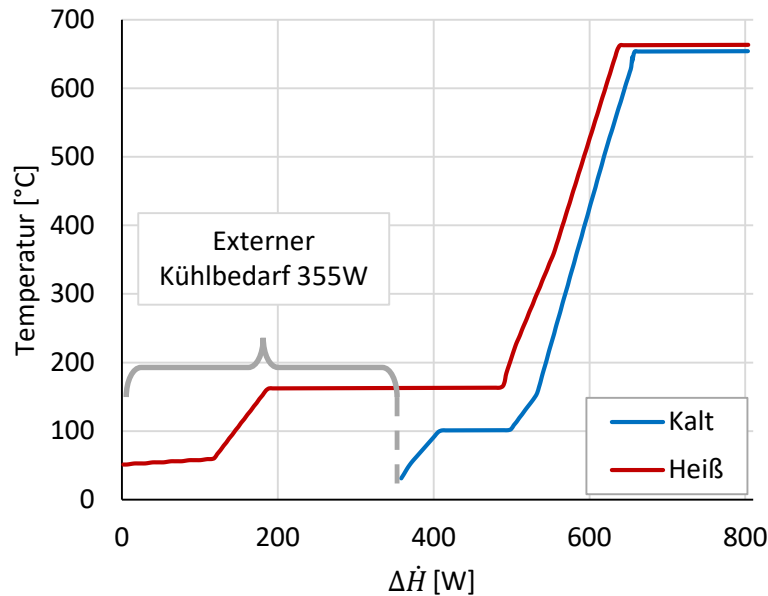
ströme bestimmt. Die komplette Stoffstromliste befindet sich im Anhang (Tabelle C.1). Für die angestrebte elektrische Leistung werden im Basisszenario pro Stunde 47 g Methan benötigt. Die Untersuchung des Wirkungsgrades, sowie der Exergieverluste der einzelnen Prozesseinheiten folgt im Kontext der Exergieanalyse in Abschnitt 3.4.3.

**Tabelle 3.11:** Stoffmengenströme der Edukte und Produkte für den KWK-Prozess bestehend aus Methan-Dampfreformierung und Mitteltemperatur-Brennstoffzelle.

	Methan	Luft	Rauchgas	Abwasser
$T/^{\circ}\text{C}$	25	25	45	45
$\dot{m}/\text{g hr}^{-1}$	47,0	2000,3	2025,5	21,8
$\dot{n}/\text{mol hr}^{-1}$	2,93	70,2	71,9	1,2
Exergie/W	675,7	0	11,5	0,02
Komponentenströme in $\text{mol hr}^{-1}$				
$\text{CH}_4$	2,93	0	0	0
$\text{H}_2\text{O}$	0	2,3	6,9	1,2
$\text{CO}$	0	0	0	0
$\text{CO}_2$	0	0,02	2,95	$1,9 \times 10^{-5}$
$\text{H}_2$	0	0	0	0
$\text{O}_2$	0	14,2	8,4	0
$\text{N}_2$	0	53,7	53,7	0

### 3.4.2 Wärmeintegration und Wärmeübertragernetz

Für die exergetische Bewertung des Prozesses ist eine wärmetechnische Verschaltung nötig, um die Heizlast der Prozesseinheiten inklusive aller Wärmeübertrager zu bestimmen. Das Ziel der Verschaltung ist die Effizienzoptimierung durch Reintegration von Abwärme in den Prozess. Zunächst lässt sich aber durch eine Linnhoff-Analyse[288, 301] das Wärmeintegrationspotential anschaulich darstellen und untersuchen. Dabei werden abzukühlende und aufzuwärmende Ströme als heiße bzw. kalte Wärmestromsummenkurve (Verbundkurve) in ein  $\Delta$ -Enthalpie-Temperatur-Diagramm aufgetragen [292, 302]. Die einzelnen Stoffströme werden in einer Wärmestromsummenkurve anhand ihres Wärmekapazitätsstroms ( $\dot{C}_p = \dot{m} \cdot c_p$ ) gewichtet und zusammengefasst. Im Bereich, in dem die heiße Wärmestromsummenkurve oberhalb der Kalten liegt, kann ein heißer (abzukühlender) Strom gekühlt werden, indem ein kalter Strom innerhalb des Prozess aufgewärmt wird. Hier kann also Wärme intern zurückgewonnen werden. In Abbildung 3.5 sind die beiden Verbundkurven, die heiße und die kalte, des SMR-MT-Prozesses aufgetragen. In der rechten Hälfte des Diagramms liegen die Kurven übereinander. Dies bedeutet, dass der komplette Wärmebedarf des Prozesses durch interne Wärmequellen gedeckt ist. Da die Enthalpiebilanz durch die oben erwähnten Maßnahmen geschlossen wurde, ist dieses Ergebnis nicht überraschend. Es existiert kein externer Heizbedarf. Auf der anderen Seite erkennt man allerdings einen deutlichen Versatz der beiden Kurven. In diesem Bereich gibt es noch abzukühlende Ströme, aber keine Aufzuwärmenden. Dieser Wärmeüberschuss muss aus dem System abgeführt werden. In dem betrachteten Fall entspricht dies 355 W externem Kühlbedarf. Zusätzlich zum Kühlbedarf kann man aus dem Diagramm auch das Temperaturniveau der Abwärme ablesen. Ein großer Teil der Abwärme, nämlich der unter dem waagerechten Teil der Kurve, hat eine Temperatur von 160 °C.



**Abbildung 3.5:** Wärmestromsummenkurven für den SMR-MT-Prozess mit Mindestkühlbedarf. Kein Pinch-Punkt vorhanden.

In einer Wärmestromsummenkurve sind einzelne Ströme nicht mehr identifizierbar. Allerdings lassen sich manche Apparate anhand ihrer Heizleistung und dem entsprechenden Temperaturniveau erkennen. Dies gelingt besonders dann, wenn ihr Einfluss auf den Wärmekapazitätsstrom dominant ist. Beispielsweise gilt dies für isotherme Reaktoren, wie die Brennstoffzelle. Ihre Betriebstemperatur bleibt konstant, obwohl die ablaufende Reaktion eine Wärmetönung hat. Dies führt in der Wärmestromsummenkurve zu einem waagerechten Abschnitt (Steigung  $\frac{\Delta T}{\Delta \dot{Q}} = 0$ ) mit anscheinend unendlich hohem Wärmekapazitätsstrom:

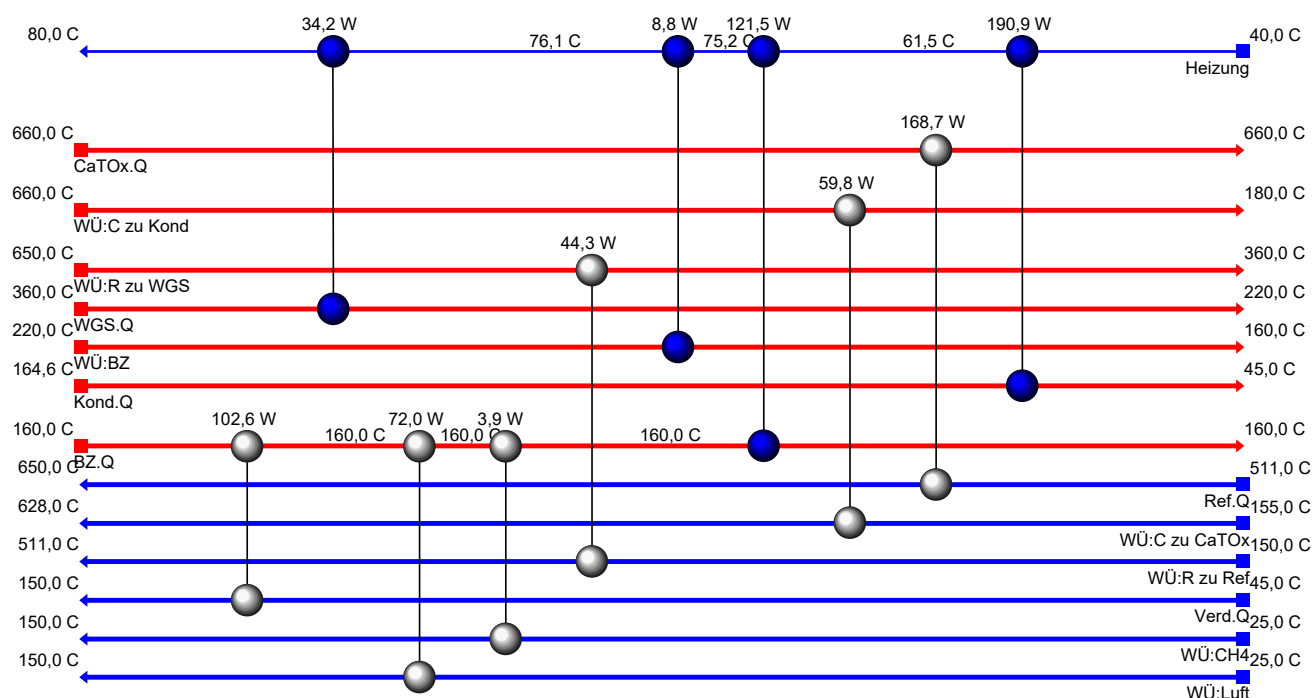
$$\dot{Q} = \dot{m}c_p\Delta T \quad (3.4)$$

$$\frac{dT}{d\dot{Q}} = 0 = \frac{1}{\dot{m}c_p} \quad (3.5)$$

Da der Massenstrom endlich ist, folgt, dass die Wärmekapazität sehr groß werden muss. Dieser Effekt kann bei chemischen Reaktionen, aber auch bei Phasenwechseln auftreten. Die hier betrachtete MT-Brennstoffzelle hat eine Abwärme von 300 W bei einer Betriebstemperatur von 160 °C und ist darum leicht zu identifizieren. Aus dem Diagramm 3.5 wird ersichtlich, dass etwa die Hälfte der Abwärme der Brennstoffzelle zurückgewonnen werden kann und die andere Hälfte als Abwärme abgeführt werden muss. Eine weitere gut identifizierbare Prozesseinheit ist der Verdampfer. Er ist für den unteren waagerechten Abschnitt der kalten Verbundkurve verantwortlich. Hier wechselt Wasser bei 1 bar und folglich 100 °C die Phase. Deutlich ist zu erkennen, dass diese Wärmemenge von der Brennstoffzelle bereitgestellt werden kann, da das Brennstoffzellen-Plateau über dem des Verdampfers liegt.

Die Wärmestromsummenkurve markiert die maximal integrierbare Wärmemenge. Die Umsetzung dieses Potentials geschieht durch ein Wärmeübertragernetzwerk. Für die Erstellung des Netzwerkes stehen ver-

schiedene Heuristiken zur Verfügung [288, 303–307]. In Abbildung 3.6 wird die entsprechende Verschaltung für das Basisszenario gezeigt. Darin werden sämtliche aufzuwärmenden (rot) und abzukühlenden Ströme (blau) einzeln aufgeführt und nicht wie in der Verbundkurve zusammengefasst. Ein heißer Strom wird mit einem kalten Strom über einen Wärmeübertrager gekoppelt. Dieser wird als zwei mit einer Linie verbundenen Kugeln dargestellt. Bei der Kopplung wurde eine minimale Temperaturdifferenz von 10 K berücksichtigt. Die blau markierten Wärmeübertrager, darunter befindet sich auch der Kondensator,



**Abbildung 3.6:** Wärmeübertragernetzwerk des KWK-Prozesses bestehend aus Methan-Dampfreformierung und Mitteltemperatur-Brennstoffzelle.

geben Wärme an eine externe Senke ab. Die übrigen Übertrager koppeln innerhalb des Prozesses. Über dem jeweiligen Wärmeübertrager steht die übertragene Wärmemenge. Diese ist auch in Tabelle 3.12 zu finden.

Bemerkenswert hoch scheint dabei die Heizleistung des Verdampfers mit 101,6 W. Der Energiebedarf entspricht zwar dem eingestellten  $S/C$ -Verhältnis<sup>34</sup>, würde man die 101,6 W aber elektrisch über die Brennstoffzelle bereitstellen, so würde dies 33 % der elektrischen Leistung verbrauchen. Für die Wärmeversorgung über den katalytischen Brenner müsste man dessen Leistung auf 160 % steigern. Wie allerdings aus der Wärmeübertragerverschaltung 3.6 hervorgeht, kann die benötigte Wärme auch durch interne Wärmerückgewinnung erbracht werden. Dieses Ergebnis unterstreicht die Bedeutsamkeit der Wärmeintegrationsanalyse.

### 3.4.3 Exergieanalyse

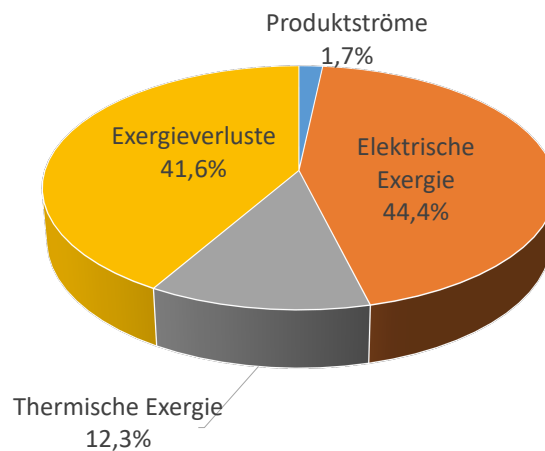
Die Stoffmengenbilanz (Tabelle C.1, Anhang) und das Wärmeübertragernetzwerk, wie in Abbildung 3.6 dargestellt, stellen die Grundlage für die detaillierte Exergieanalyse auf der Systemebene dar. Nur durch die genaue Definition der Heizlast und des Temperaturniveaus der einzelnen Wärmeübertrager kann

<sup>34</sup>  $\dot{n}_{H_2O} = 7,9 \text{ mol h}^{-1}$  und  $\Delta_{vp}H_{373}^{\circ} = 40,7 \text{ kJ mol}^{-1}$

eine Exergiebilanz erstellt und der Exergieverlust ermittelt werden. In Tabelle 3.12 wird der Exergieverlust aller Prozesseinheiten, einschließlich der Mischer, aufgeführt. Die größten Verluste treten in der

**Tabelle 3.12:** Heizleistung & Exergieverlust der einzelnen Prozesseinheiten des SMR-MTBZ-Prozesses.

	Heizleistung	Exergieverlust	
WÜ:CH <sub>4</sub>	3,9 W	0,6 W	0,1 %
WÜ:Luft	72 W	10,6 W	1,6 %
Verdampfer	102,6 W	11,8 W	1,7 %
Mischer 1		4,3 W	0,6 %
WÜ:R	44,3 W	5,2 W	0,8 %
Reformer	168,7 W	11,8 W	1,7 %
WGS	34,2 W	1,5 W	0,2 %
WÜ:BZ	8,77 W	0,0 W	0,0 %
MTBZ	300,0 W	179,4 W	26,6 %
Mischer 2		5,4 W	0,8 %
WÜ:C	59,8 W	1,2 W	0,2 %
CaTOx	168,7 W	44,2 W	6,5 %
Mischer 3		5,1 W	0,8 %
Kondensator	190,7 W	0,3 W	0,0 %
Σ		281,1 W	41,6 %



**Abbildung 3.7:** Globale Exergiebilanz des SMR-MTBZ-Prozesses.

Brennstoffzelle, im katalytischen Brenner, dem Verdampfer und dem Reformer auf. In Summe entspricht dies 40,5 % der eintretenden Exergie. Zu den Verlusten kommt der Exergieinhalt der Produkte hinzu, die ungenutzt an die Umgebung abgegeben werden. Diese sind das Rauchgas und das überschüssige Wasser. Die beiden Ströme haben bei der Austrittstemperatur von 45 °C noch einen Exergieinhalt, der 1,7 % entspricht. Formal wird 43,3 % der zu Beginn im Methan gespeicherten chemischen Exergie vernichtet. Die übrigen 56,7 % werden zum Teil als elektrische Energie (44,4 %) und als Nutzwärme (12,3 %) gewonnen. Das Diagramm in Abbildung 3.7 zeigt die globale Exergiebilanz des SMR-MTBZ-Prozesses. Detaillierter wird die Exergiebilanz in Form eines Sankey-Diagramm [308] in Abbildung 3.8 dargestellt. Bei einem Sankey-Diagramm handelt es sich typischerweise um die Darstellung des Energieflusses. Hier

**Tabelle 3.13:** Vergleich der elektrischen Wirkungsgrade mit unterschiedlicher Basis.

Symbol	Basis	Wert
$\eta_{el,H_i}$	Heizwert $H_i$	45,9 %
$\eta_{el,H_s}$	Brennwert $H_s$	41,4 %
$\psi_{el}$	Exergie	44,4 %

wird allerdings die Exergie bilanziert, wobei zwischen thermischer (rot) und chemisch-stofflicher Exergie (blau) unterschieden wird (vgl. Abschnitt 2.1.3).

Methan besitzt bei 25 °C nur chemisch-stoffliche Exergie und Luft im Umgebungszustand überhaupt keine Exergie. Zunächst wird der Hauptstrom durch die Zuführung von thermischer Exergie vorgewärmt und erhält so selbst thermische Exergie. Diese wird im *Mixer 1* durch Beimischen von heißem Dampf weiter gesteigert. Im Reformer führt die vom *CaTOx* zugeführte thermische Exergie zusätzlich zur Temperaturerhöhung zu einer chemischen Reaktion. Hierbei wird die thermische Exergie in chemisch-stoffliche Exergie wandelt. Der Anteil chemisch-stofflicher Exergie steigt von 100 auf 114 %. Im WGS-Reaktor sinkt dieser Exergieanteil wieder. Dies ist darauf zurückzuführen, dass Kohlenstoffmonoxid eins zu eins in Wasserstoff gewandelt wird und dessen Exergieinhalt geringer ist (vgl. Exergieinhalt verschiedener Stoffe Tabelle 2.2). Außerdem ist die WGS-Reaktion exotherm und entsprechend bestrebt, den Energieinhalt weiter abzubauen. Schlussendlich wird in der Brennstoffzelle der Großteil der chemisch-stofflichen Exergie des Gasstroms in elektrische Energie gewandelt. Etwa ein Drittel der chemisch-stofflichen Exergie findet sich im Anodenabgas wieder. Dieses wird im *CaTOx* thermisch verwertet. Die Abgase der Brennstoffzelle und des *CaTOx* werden gesammelt und im Kondensator abgekühlt. Entsprechend des Wärmeübertragernetzwerkes 3.6 wird thermische Exergie aus dem WGS-Reaktor, dem Kondensator, der Brennstoffzelle und dem *WÜ:BZ* gewonnen.

#### 3.4.4 Sensitivitätsanalysen

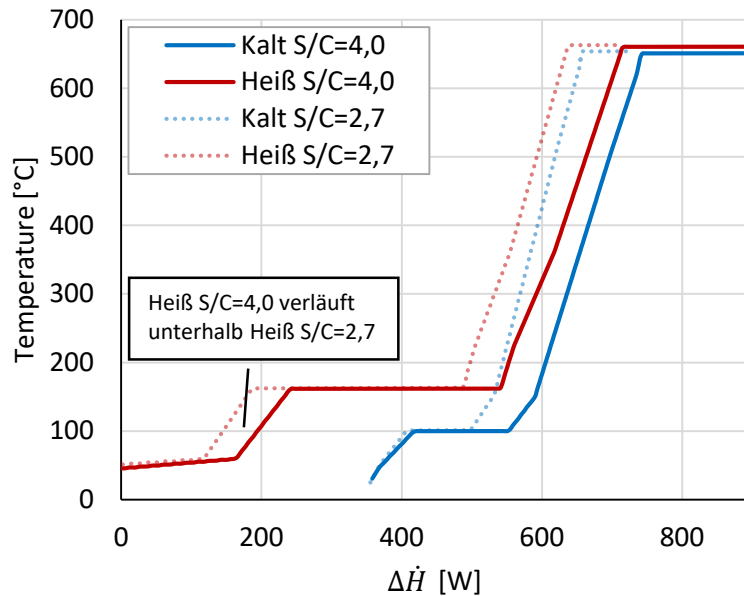
Die Sensitivitätsanalysen werden in Form der aus Linnhoffanalysen bekannten Verbundkurven dargestellt. Diese entsprechen einem Energie-Fingerabdruck des Prozesses und reichen für die generelle Diskussion der beobachteten Effekte aus. Zwar wurde für jeden Parameter auch das Wärmeübertragernetzwerk angepasst sowie eine Exergieanalyse durchgeführt, allerdings wird auf die grafische Darstellung der Ergebnisse verzichtet.

Bei den folgenden Sensitivitätsanalysen wird jeweils der Einfluss eines Parameters auf die Systemleistung untersucht. Die übrigen Parameter werden dabei entsprechend dem Abschnitt 3.3 konstant gehalten.

#### S/C-Verhältnis

Durch die Erhöhung des S/C-Verhältnisses verschiebt sich bei gleichbleibender Reformierungstemperatur die Gleichgewichtslage zu höherer Wasserstoffausbeute (vgl. Abbildung 2.16). Hierfür muss entsprechend mehr Wasser verdampft werden. Die Wärmestromsummenkurven des SMR-MTBZ-Prozesses mit einem S/C-Verhältnis von 4,0 werden in Abbildung 3.9 denen des Basisszenarios gegenübergestellt. Beide Verbundkurven des Prozesses sind etwas nach rechts erweitert. Dies weist auf einen erhöhten Energiedurchsatz hin. Bemerkenswert ist, dass die abzuführende Energiemenge, also der Kühlbedarf,





**Abbildung 3.9:** Vergleich der Verbundkurven des SMR-MTBZ-Prozesses mit  $\lambda_{S/C} = 4,0$  und dem Basisszenario.

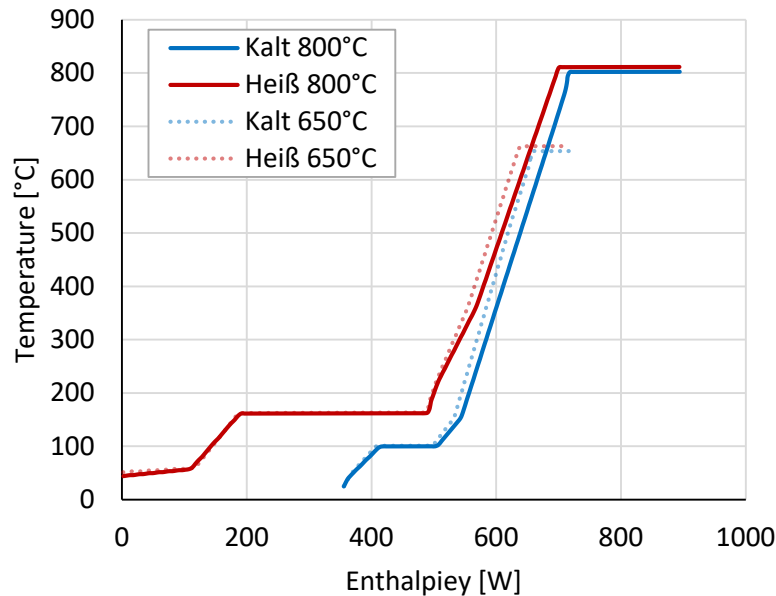
fast gleich bleibt (ungefähr 359 W). Dies ist überraschend, da mit steigendem  $S/C$ -Verhältnis die Verdampferleistung proportional steigt und hierbei mehr Energie gebraucht wird. In diesem Fall ist es ungefähr 50 W mehr. Der Methanstrom und somit der Energieeingang des Prozesses steigen allerdings nur um 7 %. Die entsprechend der Verdampferleistung auch steigende Kondensatorabwärme kann thermodynamisch bedingt jedoch nicht zum Verdampfen genutzt werden. Stattdessen wird mehr Abwärme der Brennstoffzelle eingesetzt, um die erhöhte Verdampferleistung zu decken. Auf diese Weise wird der elektrische Wirkungsgrad nur minimal beeinflusst (−0,5 %).

Bewertet man allerdings den gleichbleibenden Kühlbedarf exergetisch, also unter Berücksichtigung des Temperaturniveaus der Wärme, so fällt auf, dass sich dieses im Vergleich zum Basisszenario im Mittel abgesenkt hat. Die rote durchgezogene Linie in Abbildung 3.9 verläuft im Bereich des Kühlbedarfs, genauer von etwa 100 W bis 200 W, unterhalb der gestrichelten Verbundkurve des Basisszenarios. Der Betrag der Energie, die an das Kühlsystem abgegeben wird, ist identisch, der Exergieinhalt jedoch nicht. Folglich ist der elektrische Wirkungsgrad der beiden Varianten ähnlich. Vergleicht man den exergetischen Wirkungsgrad, der zusammen mit der globalen Exergiebilanz des Prozesses in Tabelle 3.15 aufgeführt wird, fällt auf, dass sich dieser durch das Anheben des  $S/C$ -Verhältnisses stärker verringert hat.

### Reformierungstemperatur

Eine weitere wichtige Größe des Reformierungsprozesses ist die Reaktionstemperatur des Reformers. Auch hierüber kann man Einfluss auf die Gleichgewichtslage der Reaktion nehmen. Eine Erhöhung der Reformierungstemperatur auf 800 °C führt zum Vollumsatz des Methans (vgl. Abbildung 2.16). Im Gegensatz zur Route über das  $S/C$ -Verhältnis liegt der Vorteil dieses Ansatzes darin, dass die Verdampferleistung nicht gesteigert werden muss. Dafür wird der Reaktor allerdings deutlich höheren Temperaturen ausgesetzt. Die in Abbildung 3.10 dargestellten Verbundkurven ähneln denen des Basisszenarios. Besonders im Bereich des Kühlbedarfs reagieren die Kurven nur gering auf eine Erhöhung der Reformierung-





**Abbildung 3.10:** Vergleich der Verbundkurven des SMR-MTBZ-Prozesses mit erhöhter Reformierungstemperatur und dem Basisszenario.

stemperatur. Deutlich zu erkennen ist jedoch das höhere Temperaturniveau von Reformer und Brenner. Steigt das mittlere Temperaturniveau bei einer Wärmeübertragung, so sinkt nach

$$S_{irr} = \dot{Q} \left( \frac{T_2 - T_1}{T_1 \cdot T_2} \right), \quad (3.6)$$

die Entropieproduktion und damit auch die Exergievernichtung. Es ist also zu erwarten, dass die Exergieverluste durch die Wärmeübertragung aufgrund des erhöhten Temperaturniveaus sinken. Allerdings erkennt man auch, dass die Wärmeübertrager, die der Rekuperation dienen und die Wärme des Hochtemperatur-Prozesses (SMR und CaTOx) zurückgewinnen, eine größere Wärmemenge übertragen müssen ( $\dot{Q} = \dot{m} c_p \Delta T$ ). Insgesamt steigt also der Energiedurchsatz. Die detaillierte Exergieanalyse dieser Verfahrensvariante, deren Ergebnisse in Tabelle 3.14 aufgeführt werden, zeigt, dass der Exergieverlust des katalytischen Brenners erwartungsgemäß gesunken ist. Der Verlust verringert sich von 44,2 W auf 36,4 W, entsprechend 17,6 %. Dies ist interessant, da die Heizleistung gleichzeitig um 15 % angestiegen ist.

Der Wärmetransfer vom katalytischen Brenner zum Reformer ist effizienter. Dies wird allerdings durch gestiegene Exergieverluste vom Reformer, dem Wassergas-Shift-Reaktor und den Rekuperations-Wärmeübertragern überkompensiert. Schlussendlich sinkt der Wirkungsgrad, wie in Tabelle 3.15 gezeigt wird, leicht um 0,6 % gegenüber dem Basisszenario.

### Wirkungsgrad der Brennstoffzelle

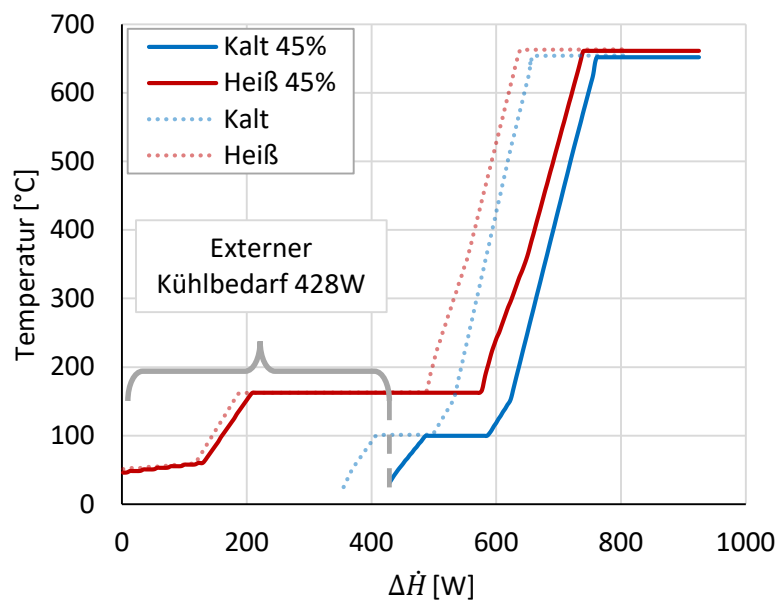
Der Einfluss einer Reduzierung des Wirkungsgrades der Brennstoffzelle um 5 % wird in Abbildung 3.11 in Form der Wärmestromsummenkurven dargestellt. Zwei Effekte treten auf. Dominierend ist dabei der Anstieg der Abwärme der Brennstoffzelle. Hierdurch wird die heiße Verbundkurve nach rechts ver-

**Tabelle 3.14:** Heizleistung und Exergieverlust der einzelnen Prozesseinheiten des SMR-MTBZ-Prozesses bei 800 °C.

	Heizleistung	Exergieverlust	
WÜ:CH <sub>4</sub>	4,0 W	0,6 W	0,1 %
WÜ:Luft	81,5 W	12,0 W	1,8 %
Verdampfer	104,0 W	11,9 W	1,7 %
Mischer 1		4,4 W	0,6 %
WÜ:R	69,5 W	6,3 W	0,9 %
Reformer	194,6 W	19,1 W	2,8 %
WGS	41,7 W	2,4 W	0,4 %
WÜ:BZ	9,1 W	0,4 W	0,1 %
MTBZ	300,0 W	181,2 W	26,5 %
Mischer 2		6,4 W	0,9 %
WÜ:C	87,0 W	1,8 W	0,3 %
CaTOx	194,6 W	36,4 W	5,4 %
Mischer 3		5,8 W	0,8 %
Kondensator	194,4 W	0,2 W	0,0 %
$\Sigma$		289,2 W	42,2 %

schoben. Darüber hinaus steigen auch alle Massenströme leicht an, um bei verringertem elektrischen Wirkungsgrad die gleiche Leistung zu liefern. In der Folge steigt der externe Kühlbedarf auf 428 W. Ungewöhnlich ist, dass die beiden Effekte sich teilweise kompensieren. So sinkt der elektrische exergetische Wirkungsgrad des Prozesses nur um 4,4 %. Der erhöhte Massenstrom hat einen gesteigerten Wärmebedarf zur Folge, der weiterhin von der Brennstoffzellenabwärme gedeckt werden kann, so dass der externe Kühlbedarf nicht um den gleichen Betrag steigt.

In Tabelle 3.15 werden die Ergebnisse der Parametervariationen verglichen. Dabei stellt der elektrische exergetische Wirkungsgrad,  $\psi_{el}$ , das Verhältnis von elektrischer Leistung zum Exergieeinsatz und der thermische exergetische Wirkungsgrad,  $\psi_{th}$ , das Verhältnis der exergetisch bewerteten Abwärme zum Exergieeinsatz da. Der elektrische exergetische Wirkungsgrad des Verfahrens scheint dabei relativ robust auf die Variation der Parameter der Brenngasaufbereitung zu reagieren. Die hohe thermische Exergie der Brennstoffzellenabwärme hilft dabei, zusätzlich auftretenden Wärmebedarf aufzufangen und den elektrischen Wirkungsgrad so auf hohem Niveau zu halten. Anders sieht es bei der Betrachtung des Einflusses des elektrischen Wirkungsgrades der Brennstoffzelle selbst aus. Dieser wirkt sich nur relativ gering auf den elektrischen Wirkungsgrad des Systems aus. Aber auch hier hält das hohe Temperaturniveau der Abwärme den exergetischen Gesamtwirkungsgrad hoch.



**Abbildung 3.11:** Vergleich der Verbundkurven des SMR-MTBZ-Prozesses bei Reduktion des Brennstoffzellen Wirkungsgrades um 5 %.

**Tabelle 3.15:** Vergleich der globalen Exergiebilanz der Parametervariationen des SMR-MTBZ-Prozesses mit dem Basisszenario.

	SMR-MTBZ	$\lambda_{S:C} = 4,0$	$T_{SMR} = 800\text{ °C}$	$\eta_{BZ,el} = 45\%$
Brennwert Methan	724,5 W	733,4 W	734,4 W	805,1 W
Exergie Methan	675,5 W	683,8 W	684,7 W	750,6 W
Exergieverlust	41,6 %	43,7 %	42,2 %	44,7 %
Exergie der Produkte	1,7 %	1,7 %	1,7 %	1,7 %
$\Sigma$ Verluste	43,3 %	45,4 %	43,9 %	45,4 %
$\psi_{el}$	44,4 %	43,9 %	43,8 %	40,0 %
$\psi_{th}$	12,3 %	10,7 %	12,2 %	13,6 %
$\psi$	56,7 %	54,6 %	56,1 %	53,6 %



**Tabelle 3.16:** Apparateliste für die SMR-NTBZ Prozessvariante (Abbildung 3.12).

5 Reaktoren	
SMR	Dampfreformierung
CaTOx	Katalytischer Brenner
WGS	Wassergas-Shift
SelOx	Selektive Oxidation
NTPEM-BZ	NT-Brennstoffzelle
8 Wärmeübertrager	
WÜ:CH <sub>4</sub>	Methanvorwärmer
WÜ:Luft	Luftvorwärmer
WÜ:R	Reformer-Rekuperator
WÜ:C	Brenner-Rekuperator
WÜ:SelOx	SelOx-Zulauf
WÜ:BZ	Brennstoffzellenzulauf
WÜ:Vp	Verdampfer
WÜ:Kon	Teilkondensator
4 Mischungspunkte	
1	Methan-Dampf
2	Brennstoff-Luft
3	Abgase
4	Wasserstoff-Luft

**Basisszenario**

Die für das Basisszenario der Methan-Dampfreformierung mit Niedrigtemperatur-Brennstoffzelle angenommenen Betriebsparameter sind in Tabelle 3.17 aufgeführt. Allerdings führt eine Berechnung mit diesen Parametern zu dem Ergebnis, dass der Prozess nicht über genügend Heizleistung verfügt. Als Folge einer Engstelle bei der Wärmeintegration entsteht zusätzlicher Heizbedarf. Die direkte wärmetechnische Verschaltung entsprechend dem SMR-MTBZ-Verfahren, kann nicht durchgeführt werden, da der zusätzliche Heizbedarf auf den Methan-Eduktstrom rückkoppelt. Dieser Sachverhalt wird im folgenden

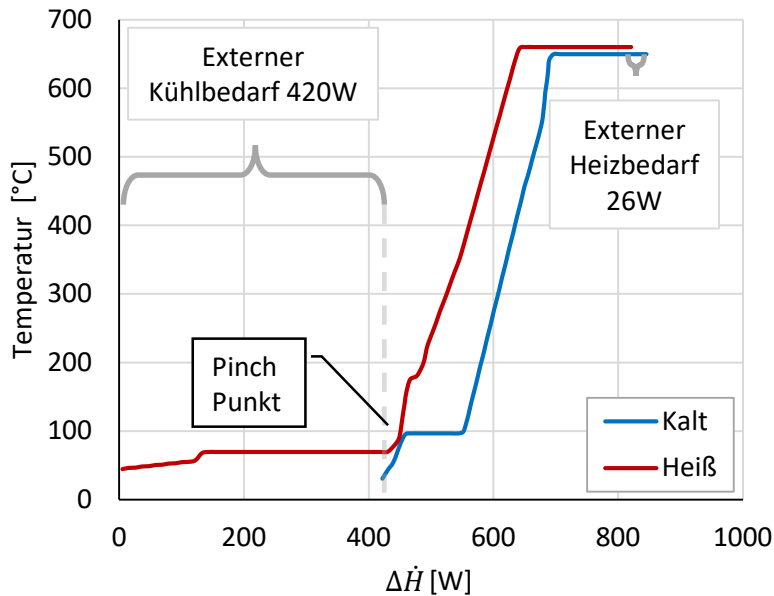
**Tabelle 3.17:** Parameter für das Basisszenario des SMR-NTBZ-Verfahrens.

$T_{SMR}$	650 °C
$\lambda_{An}$	1,2
$S/C$	2,7
$T_{Kond.}$	45 °C
$\lambda_{CatOx}$	1,05

Kapitel genauer beschrieben und im Anschluss gelöst.

**3.5.2 Wärmeintegration und Wärmeübertragernetz**

Die Linnhoff-Analyse des Basisszenarios für den Wasserdampfreformierungsprozess mit Niedrigtemperatur-Brennstoffzelle, dargestellt in Abbildung 3.13, weist einen markanten Pinch-Punkt auf. Die beiden Wärmestromsummenkurven nähern sich an diesem Punkt bis auf die minimale Temperaturdifferenz an

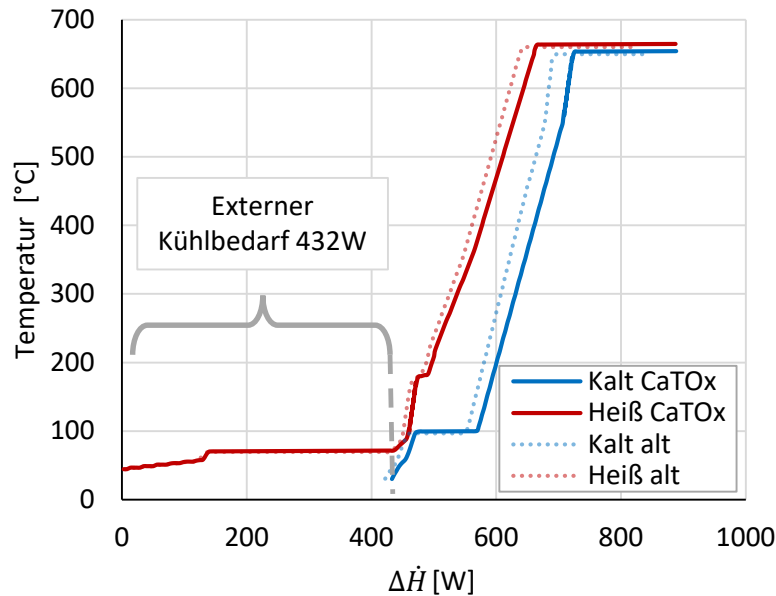


**Abbildung 3.13:** Wärmestromsummenkurven für den SMR-NT-Prozess mit Mindestkühlbedarf, Heizbedarf und Pinch-Punkt.

(10 K). Unterhalb des Punktes hat der Prozess einen großen Kühlbedarf von 420 W. Darin ist auch die Abwärme der Niedrigtemperatur-Brennstoffzelle enthalten. Die Temperatur dieser Wärme ist allerdings stets niedriger als die Temperatur der aufzuheizenden Ströme oberhalb des Pinch-Punktes. Eine Wärmeübertragung ist unmöglich. Da die Wärmerückgewinnung durch den Pinch-Punkt limitiert wird, entsteht auf der Hochtemperatur-Seite des Prozesses ein Wärmemangel von 26 W. Obwohl die Heizleistung des Brenners den Bedarf der Reformierung vom Betrag her deckt, hat der Prozess einen zusätzlichen externen Heizbedarf[309, 310]. Der zusätzliche Wärmeverbraucher, dessen Bedarf nicht gedeckt wird, ist der Verdampfer. Die Verdampfungswärme kann nicht durch geeignete Wärmeströme oberhalb der Verdampfungstemperatur bereitgestellt werden. Da für den Prozess keine externen Wärmequellen vorgesehen sind, ist er in dieser Weise nicht durchführbar.

Eine naheliegende Lösung besteht darin, die Heizleistung des Brenners zu erhöhen. Hierdurch kann der Wärmeeintrag in den Prozess auf die benötigte Menge gesteigert werden. Wie in Abbildung 3.14 ersichtlich wird, beeinflusst diese Maßnahme fast alle Stoffmengenströme, da sich mit Erhöhung des Durchsatzes auch der Wärmekapazitätsstrom proportional erhöht und sich dieser reziprok in der Steigung der Wärmestromsummenkurve widerspiegelt. Man erkennt außerdem, dass kein externer Heizbedarf mehr vorhanden ist. Die gesteigerte Heizleistung führt allerdings zwangsläufig zu einem erhöhten Kühlbedarf. Dieser steigt auf 432 W an. Durch die Steigerung der Brennerleistung ist der Prozess nun durchführbar. Das Wärmeübertragernetz für diese Verschaltung befindet sich im Anhang (Abbildung A.3).

Eine systematische Analyse der exothermen Reaktoren als potentielle Wärmequellen zeigt allerdings eine zweite Möglichkeit zur Prozessführung auf. In Tabelle 3.18 werden die Reaktoren mit Wärmeabgabe aufgeführt und bewertet. Die Wassergas-Shift-Stufe hat zwar ein hinreichend hohes Temperaturniveau, allerdings ist ihre Wärmeleistung beschränkt und nicht unabhängig veränderlich. Sie hängt direkt mit dem Kohlenstoffmonoxidanteil im Reformat zusammen und dieser ist gegeben durch die Gleichgewichtslage der Reformierung. Auch die Brennstoffzelle ist nicht geeignet, da das Temperaturniveau ihrer Abwärme



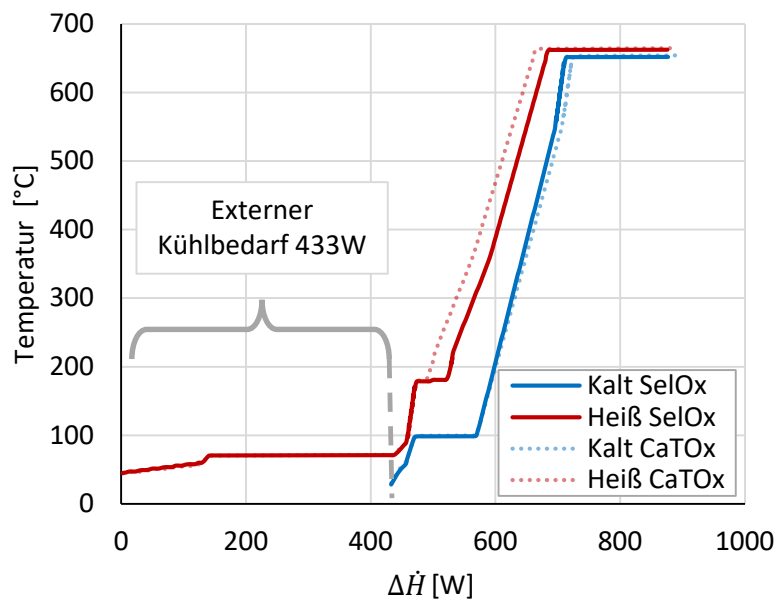
**Abbildung 3.14:** Wärmestromsummenkurven für den SMR-NT-Prozess mit erhöhter Brennerleistung.

**Tabelle 3.18:** Exotherme Reaktoren des SMR-NTBZ-Prozesses.

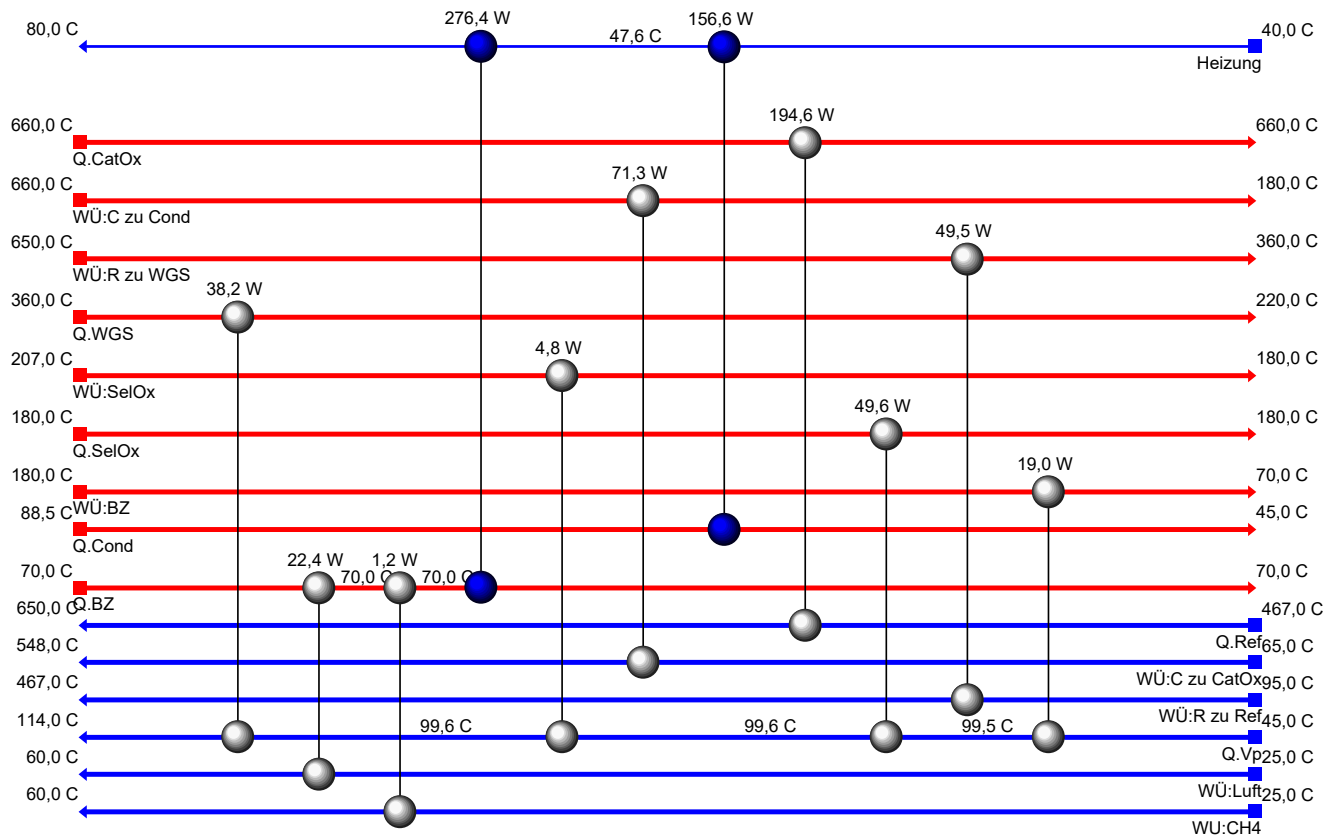
Bezeichnung	Temperatur	Heizleistung	Bemerkung
Katalytischer Brenner	660 °C	genügend	Direkt einsetzbar.
Wassergas-Shift	300 °C	ungenügend	Leistung zu gering und nicht einstellbar.
Selektive Oxidation	180 °C	ungenügend	Leistung zu gering, aber einstellbar.
NT-Brennstoffzelle	70 °C	genügend	Temperatur zu gering.

unter dem Pinch-Punkt liegt. Eine überraschende, nicht intuitive Lösung liefert der SelOx Reaktor.

Der SelOx Reaktor soll das schädliche Kohlenstoffmonoxid vor Eintritt in die Brennstoffzelle oxidieren. Dabei müssen Selektivität und Umsatz in Bezug auf Kohlenstoffmonoxid maximiert werden. Der Reaktor ist aufwendig zu kontrollieren, da die Sauerstoffdosierung sehr genau erfolgen muss. Auch Fehler in Bezug auf die Kontaktzeit führen zu Wasserstoffverlusten oder ungenügendem Umsatz. Meistens muss mit erhöhter Stöchiometrie gefahren werden, um den Kohlenstoffmonoxidumsatz zu verbessern[108]. Der überschüssige Sauerstoff reagiert mit Wasserstoff und steigert in Konsequenz die Heizleistung des Reaktors. Genau hierdurch entsteht die Zielharmonie: Durch einen deutlichen Überschuss an Sauerstoff im SelOx-Zulauf kann erstens der Vollumsatz von Kohlenstoffmonoxid sichergestellt werden und zweitens unabhängig viel Wasserstoff oxidiert und dadurch die Heizleistung „frei“ gewählt werden. Die Wärmestromsummenkurven dieser Variante werden in Abbildung 3.15 mit denen der CaTOx-Variante verglichen. Deutlich zu erkennen ist die Heizleistung des SelOx-Reaktors als Knick der heißen Verbundkurve bei 180 °C. Die Abwärme der beiden Varianten unterscheidet sich kaum. Ein detaillierter Vergleich erfolgt im Abschnitt Exergieanalyse. Das Wärmeübertragernetzwerk der SMR-NTBZ-SelOx-Variante wird in Abbildung 3.16 dargestellt.



**Abbildung 3.15:** Wärmestromsummenkurven für den SMR-NT-Prozess mit hohem Wasserstoffumsatz im SelOx-Reaktor.



**Abbildung 3.16:** Wärmeübertragernetzwerk des KWK-Prozesses bestehend aus Methan-Dampfreformierung und Niedrigtemperatur-Brennstoffzelle mit erhöhter Heizleistung des SelOx-Reaktors (NT-Basisszenario).



---

### 3.5.3 Exergieanalyse

---

Mit den Stoffmengenbilanzen (Anhang, Tabelle C.5 und C.4) und den entsprechenden Wärmeübertragernetzwerken (Abbildung 3.16 und A.3) wurde für die beiden Varianten des SMR-NT-Prozesses eine detaillierte Exergieanalyse auf Systemebene erstellt. In Tabelle 3.19 wird der Exergieverlust aller Prozesseinheiten der beiden Verfahren aufgeführt und verglichen. Unterschiede werden in stärkerer Schrift hervorgehoben. Dabei fällt auf, dass die Heizleistung bei beiden Varianten um ungefähr den gleichen Betrag von 33 W erhöht werden muss, um den Wärmebedarf des Verfahrens zu decken. Geschieht diese Erhöhung im CaTOx, so steigt der Exergieverlust dort um 8,3 W. Im SelOx führt die Erhöhung der Heizleistung um den gleichen Betrag zu einem Verlust von 19 W. Dies liegt an der Temperatur der erzeugten Wärme und der temperaturabhängigen Arbeitsfähigkeit. Eine Heizleistung von 33 W auf dem niedrigen Temperaturniveau des SelOx-Reaktors hat eine geringere Arbeitsfähigkeit, als auf dem hohen Temperaturniveau des Brenners. Bezieht man allerdings die Wärmesenke, also den Verdampfer, in die lokale Exergiebilanz mit ein, so relativiert sich der Unterschied wieder. Die nötige Heizleistung des Verdampfers und folglich auch der Zustand des Dampfes ist in beiden Verfahrensvarianten etwa gleich. In der CaTOx-Variante wird aber für das Erreichen dieses Zustandes Wärme auf höherem Temperaturniveau eingesetzt. Es wird dadurch mehr Exergie verwendet, um den gleichen Endzustand zu erreichen. Hierdurch steigt der Exergieverlust im Vergleich zur Verdampfung in der SelOx-Variante.

Der Gesamtexergieverlust der beiden Varianten ähnelt sich mit 52,0 % für die CaTOx-Version und 51,8 % für die SelOx-Variante. Wie aus Tabelle 3.20 ersichtlich wird, spiegelt sich dieser Unterschied auch im Gesamtwirkungsgrad der Verfahren wider.

Im Folgenden wird die SelOx-Variante als Basis für das Niedrigtemperatur-Brennstoffzellen-Verfahren gewählt. Der Grund hierfür ist nicht der leicht höhere Wirkungsgrad, sondern das Modell des SelOx-Reaktors. Das Modell basiert auf der Vorgabe von Selektivität und Umsatz und ist somit direkt an Experimente gekoppelt. Es gilt allerdings über alle experimentellen Daten hinweg, dass der Kohlenstoffmonoxidumsatz mit der Sauerstoffzugabe steigt. Die Annahme, dass Kohlenstoffmonoxid vollständig umgesetzt wird, ist bei stark überstöchiometrischen Fahrweisen deutlich belastbarer (vgl. Abschnitt 2.4.6). Die Validität der Modellierung wird hierdurch verbessert.

Für das Basisszenario des SMR-NTBZ-Prozesses wird in Abbildung 3.17 die detaillierte Exergiebilanz in Form eines Sankey-Diagramms dargestellt. Im Vergleich zur Verfahrensvariante mit Mitteltemperatur-Brennstoffzelle entstehen die zusätzlichen Verluste im SelOx-Strang und in der Niedrigtemperatur-Brennstoffzelle selbst. Ihre Abwärme besitzt aufgrund des niedrigen Temperaturniveaus eine deutlich geringere Arbeitsfähigkeit.

**Tabelle 3.19:** Heizleistung und Exergieverluste aller Prozesseinheiten des SMR-NTBZ-Prozesses mit zusätzlicher Heizleistung über den CaTOx- oder den SelOx-Reaktor.

	CaTOx				SelOx		
	Heizleistung	Exergieverlust			Heizleistung	Exergieverlust	
WÜ:CH <sub>4</sub>	1,2 W	0,1 W	0,0 %		1,2 W	0,1 W	0,0 %
WÜ:Luft	23,4 W	1,8 W	0,2 %		22,4 W	1,7 W	0,2 %
<b>Verdampfer</b>	<b>111,9 W</b>	<b>30,6 W</b>	<b>4,0 %</b>		<b>111,7 W</b>	<b>19,5 W</b>	<b>2,6 %</b>
Mischer 1		4,9 W	0,6 %			4,9 W	0,6 %
WÜ:R	49,7 W	8,1 W	1,1 %		49,5 W	8,1 W	1,1 %
Reformer	195,2 W	13,7 W	1,8 %		194,7 W	13,6 W	1,8 %
<b>CaTOx</b>	<b>227,4 W</b>	<b>62,8 W</b>	<b>8,3 %</b>		<b>194,7 W</b>	<b>54,4 W</b>	<b>7,2 %</b>
WGS	38,4 W	1,6 W	0,2 %		38,3 W	1,6 W	0,2 %
Mischer 4		1,8 W	0,2 %			4,2 W	0,6 %
WÜ:SelOx	6,0 W	0,0 W	0,0 %		4,8 W	0,0 W	0,0 %
<b>SelOx</b>	<b>17,3 W</b>	<b>9,3 W</b>	<b>1,2 %</b>		<b>49,6 W</b>	<b>28,5 W</b>	<b>3,8 %</b>
WÜ:BZ	18,2 W	0,0 W	0,0 %		19,0 W	0,0 W	0,0 %
NTBZ	300,0 W	236,1 W	31,2 %		300,0 W	233,7 W	31,0 %
Mischer 2		7,3 W	1,0 %			6,6 W	0,9 %
WÜ:C	78,1 W	7,6 W	1,0 %		71,3 W	6,9 W	0,9 %
Mischer 3		7,1 W	0,9 %			7,1 W	0,9 %
Kondensator	156,5 W	0,3 W	0,0 %		156,6 W	0,3 W	0,0 %
<b>Σ</b>		<b>393,0 W</b>	<b>51,9 %</b>			<b>390,7 W</b>	<b>51,8 %</b>

**Tabelle 3.20:** Vergleich der globalen Exergiebilanz, sowie der Wirkungsgrade der Varianten des SMR-NTBZ-Prozesses.

	CaTOx	SelOx
Brennwert Methan	811,5 W	809,1 W
Exergie Methan	756,6 W	754,4 W
Exergieverlust	51,9 %	51,8 %
Exergie der Produkte	1,7 %	1,7 %
<b>Σ Verluste</b>	<b>53,6 %</b>	<b>53,5 %</b>
$\psi_{el}$	39,7 %	39,8 %
$\psi_{th}$	6,7 %	6,7 %
$\psi$	46,4 %	46,5 %
$\eta_{el,H_i}$	41,0 %	41,1 %
$\eta_{el,H_s}$	37,0 %	37,1 %



### 3.6 Oxidative Dampfreformierung mit Mitteltemperatur-Brennstoffzelle

Bei der oxidativen Dampfreformierung wird die für die Reformierung benötigte Heizleistung intern durch Oxidation von Brennstoff erzeugt. Hierbei entsteht auch Wasserdampf, wodurch die Verdampferleistung reduziert werden kann. Da das Anodenabgas nicht mehr zum Beheizen des Reformers zurückgeführt wird, kann der Prozess als Single-Pass-Verfahren ausgelegt werden.

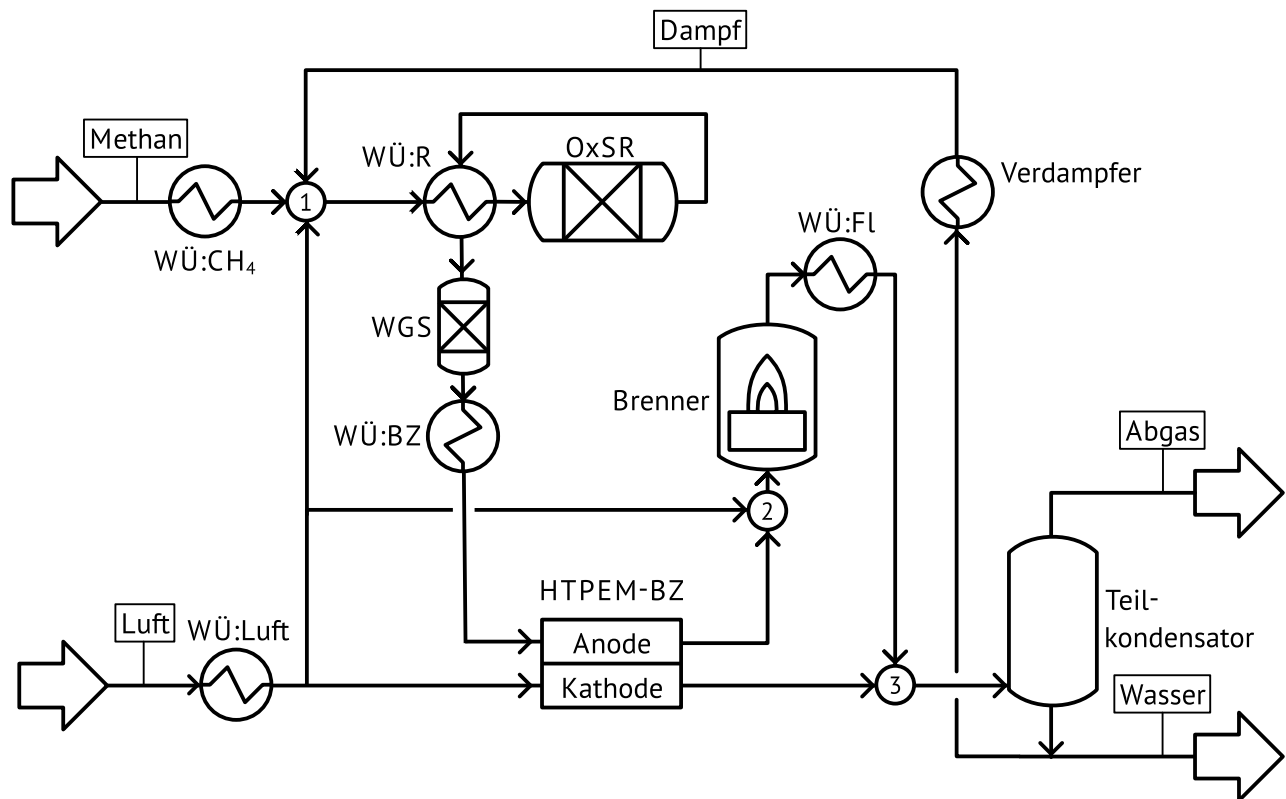
#### 3.6.1 Prozessbeschreibung

Das Verfahrenstechnische Fließbild der oxidativen Dampfreformierung wird in Abbildung 3.18 dargestellt. In Tabelle 3.21 findet sich die entsprechende Apparateliste. Methan wird zunächst vorgewärmt und mit Luft und Wasserdampf vermischt ( $S/C_{\text{OxSR}} < S/C_{\text{SMR}}$ ). Der Gasstrom wird nun durch einen rekuperativen Wärmeübertrager und in einem adiabaten Reaktor autotherm reformiert. Nach der sich anschließenden Kühlung wird der Produktgasstrom in einem Wassergas-Shift-Reaktor für die Nutzung in einer Mitteltemperatur-Brennstoffzelle aufgereinigt. Vor der Verstromung muss die Temperatur noch an die Brennstoffzelle angepasst werden. In der Brennstoffzelle reagiert dann der Großteil des Wasserstoffs ab und es wird elektrische Leistung und Wärme abgegeben. Da das Anodenabgas immer noch etwa 20 % Wasserstoff enthält, wird es mit Luft gemischt und thermisch verwertet<sup>36</sup>. Nach der adiabaten Verbrennung wird das Abgas zunächst abgekühlt und mit der Kathodenabluft gemischt in den Kondensator geleitet. Das hier entsprechend der Betriebstemperatur kondensierende Wasser wird teilweise zurückgeführt und wiederverwendet. Mit nur 14 Prozesseinheiten, vier Reaktoren, sieben Wärmeübertragern

**Tabelle 3.21:** Apparateliste für die OxSR-MTBZ Prozessvariante (Abbildung 3.18).

4 Reaktoren	
OxSR	Oxidative Dampfreformierung
WGS	Wassergas-Shift
MT-BZ	MT-Brennstoffzelle
Brenner	Flammen-Brenner
7 Wärmeübertrager	
WÜ:CH <sub>4</sub>	Methanvorwärmer
WÜ:Luft	Luftvorwärmer
WÜ:R	Reformer-Rekuperator
WÜ:BZ	Brennstoffzellenzulauf
WÜ:Fl	Abgas-Kühler
WÜ:Vp	Verdampfer
WÜ:Kon	Teilkondensator
3 Mischungspunkte	
1	Methan-Dampf-Luft
2	Brennstoff-Luft
3	Abgase

<sup>36</sup> eine Alternative zur thermischen Verwertung wäre eine Rezyklierung des Wasserstoffstroms, wie sie typischerweise in Brennstoffzellen mit reiner Wasserstoffversorgung durchgeführt wird. Da der Wasserstoffanteil hier sehr gering ist, wird diese Möglichkeit nicht weiter betrachtet.



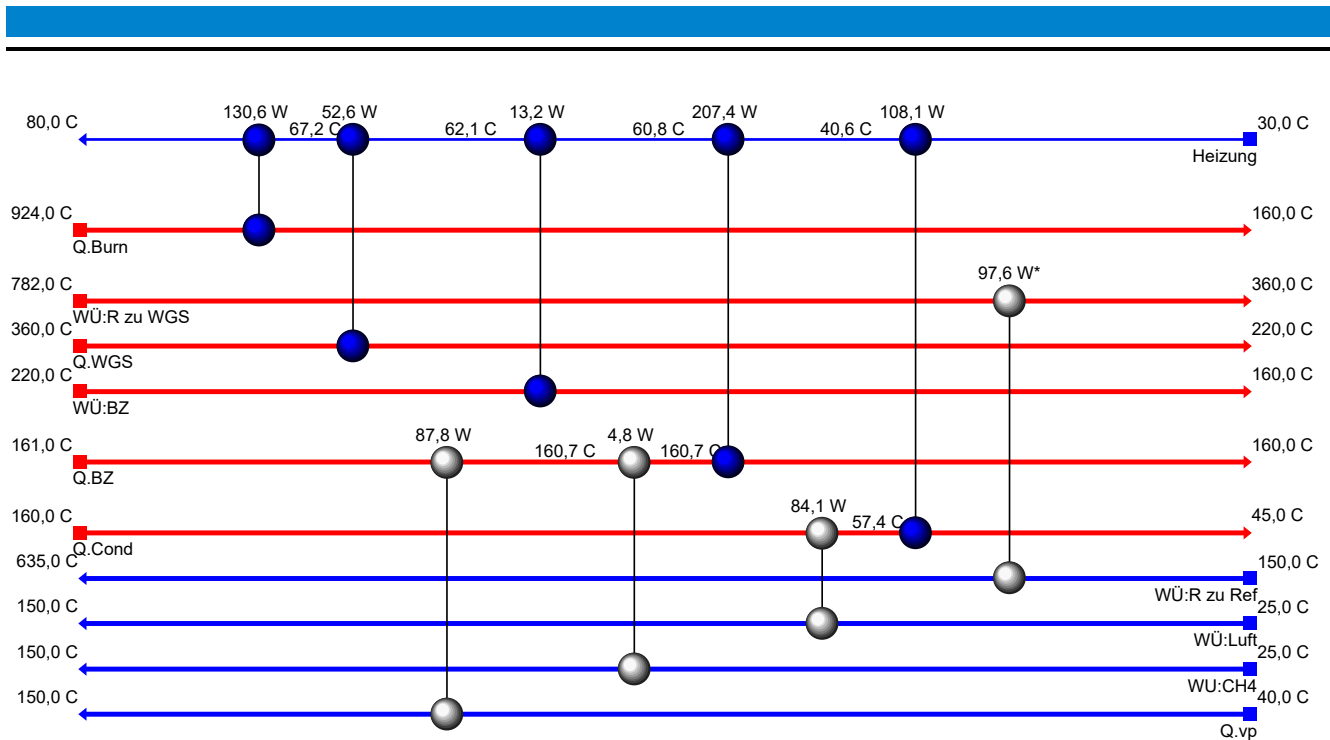
**Abbildung 3.18:** Verfahrenstechnisches Fließbild des KWK-Prozesses bestehend aus Oxidativer Dampfreformierung und Mitteltemperatur-Brennstoffzelle.

und drei Mischungspunkten ist dieser Prozess im Vergleich zu den anderen beiden Verfahren wesentlich einfacher aufgebaut. Durch die nicht mehr benötigte Rückführung des Anodenabgases sinkt auch der Grad der Komplexität. Fließbilder der Aspen-Simulation sowie Tabellen mit den Stoffmengenströmen befinden sich im Anhang B.3 bzw. C.6 und C.7.

### Basisszenario

Die Gleichgewichtslage der oxidativen Dampfreformierung hat mit der Zulauf­temperatur einen weiteren Betriebs-Freiheitsgrad. Der Wärmebedarf und somit auch die Zulaufzusammensetzung (A/C-Verhältnis) hängen von der Wärmeintegration des Prozesses ab (vgl. Abschnitt 2.4.3). Das A/C-Verhältnis wurde infolgedessen stets über eine Optimierungsroutine ermittelt. Die Zielfunktion war die Maximierung des Wasserstoffstroms aus dem Reformer. Als Zwangsbedingungen wurden Ränder für das A/C-Verhältnis und eine Maximaltemperatur entsprechend den Werten aus industriellen Prozessen (siehe auch Abschnitt 2.4.3) vorgegeben. Typischerweise stellte sich eine Betriebstemperatur ein, bei der Methan vollständig umgesetzt wurde.

Die Tatsache, dass die Gleichgewichtslage bei diesem Verfahren auch von der Zulauf­temperatur und somit direkt von der Wärmeintegration abhängt, führt dazu, dass die Wärmeintegrationsanalyse ihre Allgemeingültigkeit verliert. Abhängig vom Wärmeübertragernetzwerk und der somit re-integrierten Wärmemenge verändern sich die Stoffströme. Ausschlaggebend für das Ausmaß der Wärmeintegration ist das Temperaturniveau der aufzuheizenden Ströme. Wie in Abschnitt 2.4.3 angedacht wurde, ist beispielsweise ein Reformierzulauf vorstellbar, der derartig überhitzt ist, dass die Reformierung ihren



**Abbildung 3.19:** Wärmeübertragernetzwerk des KWK-Prozesses bestehend aus oxidativer Dampfreformierung und Mitteltemperatur-Brennstoffzelle.

Wärmebedarf aus der sensiblen Wärme des Zulaufs selbst beziehen kann und keine interne Oxidation mehr notwendig ist. Dieser Extremfall ist ein unrealistischer Grenzfall, der aber den entscheidenden Einfluss der Wärmeintegration bei der oxidativen Dampfreformierung verdeutlicht.

Für das Basisszenario wurde ein Wärmeübertragernetzwerk entsprechend Abbildung 3.19 unterstellt. Dieses ist simpel aufgebaut und entspricht somit dem Prozesscharakter der oxidativen Dampfreformierung. Die drei aufzuheizenden Ströme, Methan, Luft und der interne Wasserstrom, werden in diesem einfach gehaltenen Szenario durch Brennstoffzellenabwärme auf 150 °C erwärmt. Diese Wärmequelle ist vom Brenngasaufbereitungssystem entkoppelt und die Einbindung führt auch nicht zu Wechselwirkungen. Der letzte kalte Strom aus Abbildung 3.19 ist der Reformierzulauf. Dieser wird über einen rekuperativen Wärmeübertrager mit dem Abgas des Reformers beheizt. Alle übrigen Ströme sind heiße Ströme, deren Wärmegehalt abgeführt werden muss.

In Tabelle 3.22 werden die Parameter für das Basisszenario der oxidativen Dampfreformierung aufgeführt. Das A/C-Verhältnis, sowie das S/C-Verhältnis, liegen in Bereichen, die gut zu industriellen Erfahrungswerten passen und auch mit der Gleichgewichtslage der Reaktion übereinstimmen. Tabelle 3.23

**Tabelle 3.22:** Parameter für das Basisszenario des OxSR-MTBZ-Verfahrens.

$T_{OxSR}$	782 °C
$\lambda_{An}$	1,2
$S/C$	1,93
$A/C$	2,43
$T_{Kond.}$	45 °C
$\lambda_{Fl}$	1,3

zeigt die globale Stoffmengenbilanz für einen  $300\text{ W}_{\text{el}}$  Prozess, basierend auf der oxidativen Dampfreformierung.

**Tabelle 3.23:** Stoffmengenströme der Edukte und Produkte für den KWK-Prozess bestehend aus oxidativer Dampfreformierung und Mitteltemperatur-Brennstoffzelle.

	Methan	Luft	Rauchgas	Abwasser
$T/^{\circ}\text{C}$	25	25	45	45
$\dot{m}/\text{g hr}^{-1}$	58,0	2316,7	2341,2	33,5
$\dot{n}/\text{mol hr}^{-1}$	3,61	81,27	83,0	1,86
Exergie/W	833,1	0	14,3	0,03
Komponentenströme in $\text{mol hr}^{-1}$				
$\text{CH}_4$	3,61	0	0	0
$\text{H}_2\text{O}$	0	2,6	8,0	1,86
$\text{CO}$	0	0	0	0
$\text{CO}_2$	0	0,02	3,6	0,001
$\text{H}_2$	0	0	0	0
$\text{O}_2$	0	16,5	9,3	0
$\text{N}_2$	0	62,2	62,2	0

### 3.6.2 Wärmeintegration und Wärmeübertragernetz

Die oxidative Dampfreformierung hat als isolierter Verfahrensschritt keinen externen Wärmebedarf. Die für die Reformierung notwendige Wärme wird durch eine gleichzeitig stattfindende Oxidation gewonnen. Aus diesem Grund schrumpft die kalte Wärmestromsummenkurve, die hier den Wärmebedarf des Prozesses widerspiegelt und in Abbildung 3.20 dargestellt wird, stark zusammen und überspannt auf der Abszisse insgesamt nur etwa  $257\text{ W}$ . Im Vergleich zu Wasserdampfreformierungs-Verfahren reichen der oxidativen Dampfreformierung niedrigere  $S/C$ -Verhältnisse, so dass auch der Wärmebedarf des Verdampfers niedriger ausfällt. Die Konsequenz des kurzen Abszissenabschnitts der Verbundkurve ist ein geringes Wärme-Integrationspotential. Anhand der heißen Verbundkurve kann man ablesen, dass eine sehr große Wärmemenge von  $512\text{ W}$  abgeführt werden muss. Dies wirkt sich negativ auf den Wirkungsgrad aus, der sich mit  $300\text{ W}_{\text{el}}/(300\text{ W}_{\text{el}} + 512\text{ W})$  auf  $37\%$  abschätzen lässt.

Das Ausmaß der Wärmeintegration kann durch eine komplexere Prozessführung mit alternativer Verschaltung der Wärmeübertrager verbessert werden. Ein entsprechendes Wärmeübertragernetzwerk wird in Abbildung 3.21 dargestellt und die dazugehörigen Prozessparameter in Tabelle 3.24. Die aufzuheizenden Ströme werden in dieser Variante über die Abwärme der Wassergas-Shift-Stufe und einen weiteren Wärmeübertrager  $W\ddot{U}:\text{Vor}$ , der zwischen *Mischer 1* und  $W\ddot{U}:\text{R}$  platziert wurde, auf  $315^{\circ}\text{C}$  erhitzt. Die Temperatur des Zulaufs liegt somit etwa  $165^{\circ}\text{C}$  über der des Basisszenarios. Da über diesen Wärmeübertrager auch der Methan-Zulauf aufgewärmt wird, wurde auf den entsprechenden Wärmeübertrager  $W:\text{CH}_4$  verzichtet.

Mit erhöhter Zulauftemperatur wird weniger Oxidationswärme für die Reformierung benötigt und das optimale  $A/C$ -Verhältnis sinkt. Somit verändert sich auch die Zusammensetzung des Zulaufs. Dies wiederum beeinflusst weitere Stoffströme, wodurch sich die Wärmekapazitätsströme des Prozesses leicht abwandeln. Die Verbundkurven der Variante mit erhöhter Zulauftemperatur werden in Abbildung 3.22

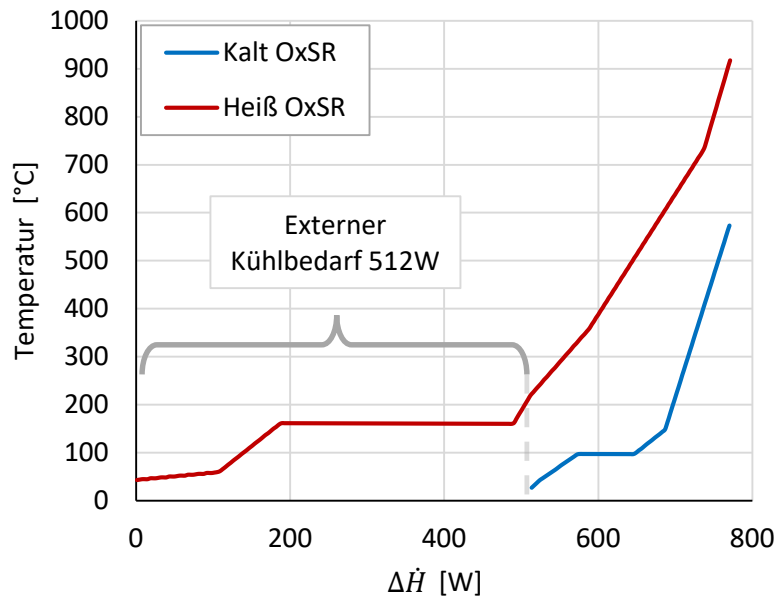


Abbildung 3.20: Wärmestromsummenkurven für das Basisszenario des OxSR-MT-Prozesses.

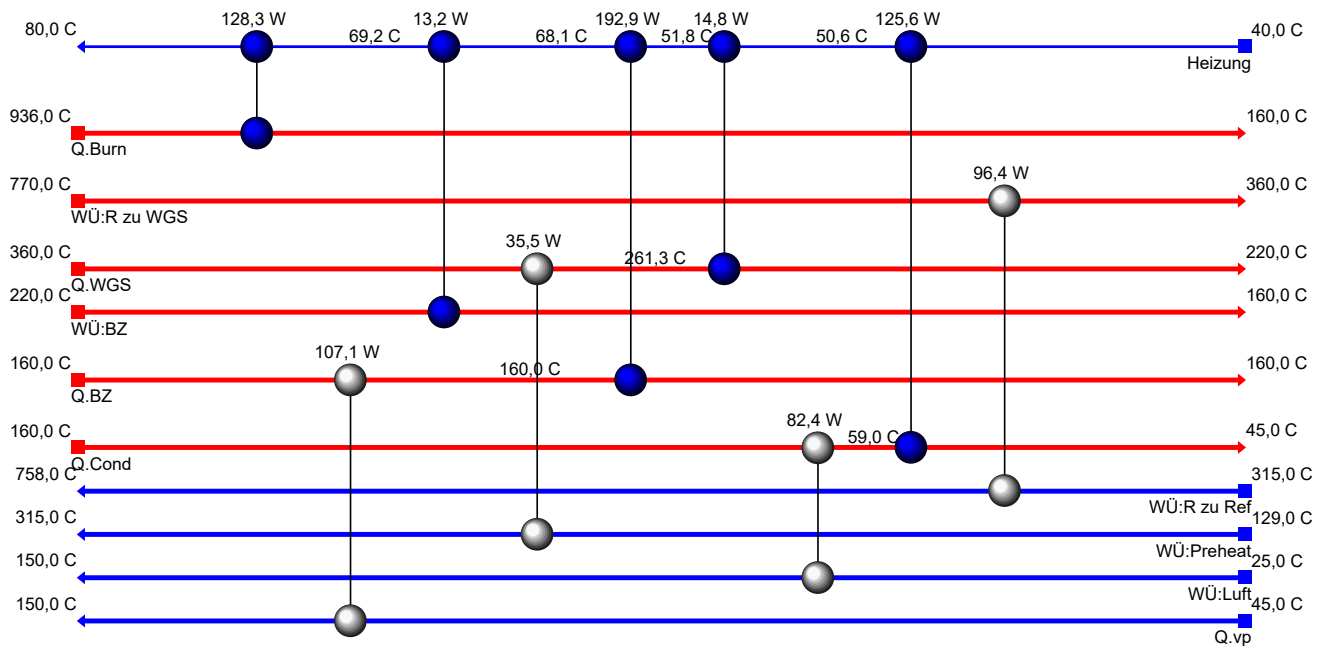
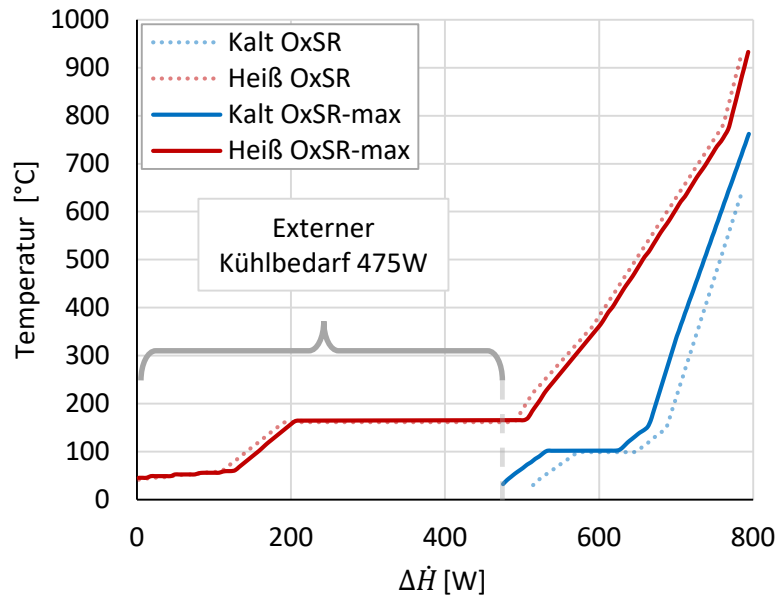


Abbildung 3.21: Wärmeübertragernetzwerk des KWK-Prozesses bestehend aus oxidativer Dampfreformierung und Mitteltemperatur-Brennstoffzelle mit erhöhter Zulauf-Temperatur.

Tabelle 3.24: Parameter für das OxSR-MTBZ-Verfahren mit maximaler Zulauf-Vorwärmung.

$T_{OxSR}$	770 °C
$\lambda_{An}$	1,2
$S/C$	2,46
$A/C$	2,1
$T_{Kond.}$	45 °C
$\lambda_{CatOx}$	1,3





**Abbildung 3.22:** Wärmestromsummenkurven für den OxSR-MT-Prozess mit erhöhter Zulauf-Temperatur.

mit denen des Basisszenarios verglichen. Es wird deutlich, dass mehr Abwärme im Prozess recycelt werden kann und so weniger Wärme abgeführt werden muss. Der Kühlbedarf sinkt im Vergleich um 37 W und der Wirkungsgrad lässt sich somit auf 39 % abschätzen.

Durch die Intensivierung der Wärmeintegration konnte der Wirkungsgrad gesteigert werden. Der genaue Zusammenhang dieser Beobachtung, sowie der Einfluss auf den Komplexitätsgrad des Verfahrens werden im Rahmen der Exergieanalyse diskutiert.

### 3.6.3 Exergieanalyse

Basierend auf den Stoffmengenbilanzen (Anhang, Tabelle C.6 und C.7) und den Wärmeübertragernetzwerken (Abbildung 3.19 und 3.21) wurden für die Verfahrensvarianten der oxidativen Dampfreformierung Exergieanalysen durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3.25 und für das Basisszenario auch in Abbildung 3.23 in Form der Exergieverluste aller Prozesseinheiten der jeweiligen Verfahren dargestellt. Die beiden Varianten unterscheiden sich durch verschiedene Konzepte der Wärmeintegration. Im Vergleich zur Basisvariante wird im Vorwärmungs-Szenario die Temperatur des Reaktor-Zulaufs gezielt gesteigert. Hierdurch werden circa 37 W Abwärme mehr integriert. Mit Erhöhung der Zulauf-Temperatur sinkt die benötigte interne Oxidationswärme und damit auch der Bedarf an Oxidationsmitteln ( $A/C$ -Verhältnis sinkt). Allerdings verringert sich somit auch die Menge der Oxidationsprodukte. Dies stellt vor allem für Wasser ein Problem dar, da es sich hierbei um ein Edukt für die Reformierungsreaktionen handelt. Die reduzierte Wassermenge muss folglich durch eine Erhöhung des  $S/C$ -Verhältnisses mit entsprechend gesteigerter Verdampferleistung kompensiert werden. Die re-integrierten 37 W verteilen sich also auf den zusätzlichen Wärmeübertrager  $WÜ:Vor$  sowie die gesteigerte Verdampferleistung. Für den Reformier ist entsprechend Tabelle 3.25 zu beobachten, dass der Exergieverlust durch die Vorwärmung sinkt. Dies ist auf die erhöhte Zulauf-Temperatur, sowie den reduzierten Stoffmengendurchsatz zurückzuführen. Auch der Rekuperator  $WÜ:R$  sticht aus der Tabelle hervor. Trotz gleich großer zu über-

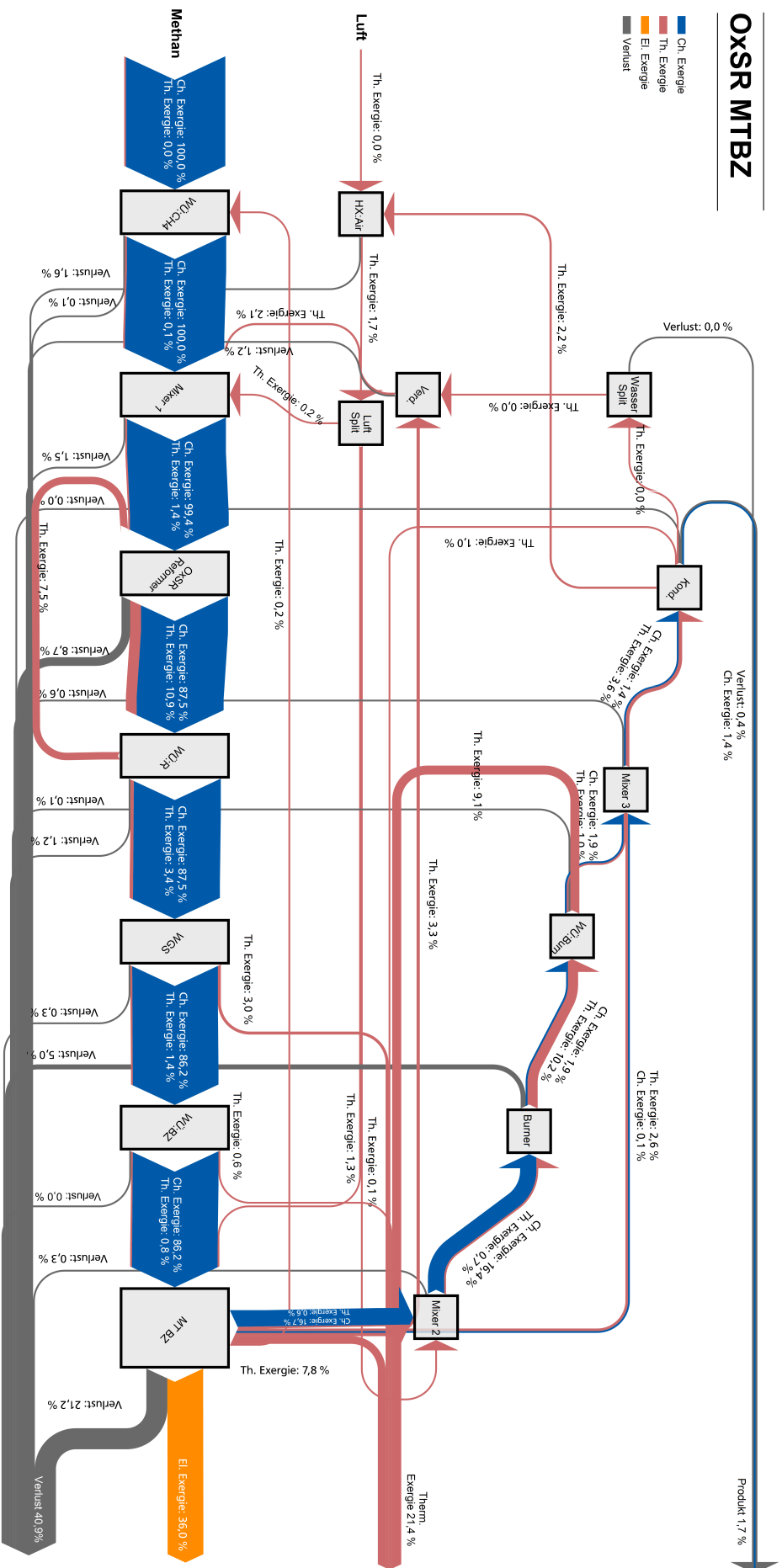


Abbildung 3.23: Exergie-Sankey-Diagramm des KWK-Prozesses bestehend aus oxidativer Dampfpreformierung und Mitteltemperatur-Brennstoffzelle.

**Tabelle 3.25:** Heizleistung und Exergieverluste aller Prozesseinheiten der OxSR-MTBZ-Prozessvarianten.

	Basis			Vorwärmung		
	Heizleistung	Exergieverlust		Heizleistung	Exergieverlust	
WÜ:CH <sub>4</sub>	4,8 W	0,7 W	0,1 %			
WÜ:Luft	84,1 W	4,3 W	0,5 %	82,4 W	4,4 W	0,5 %
<b>Verdampfer</b>	<b>87,0 W</b>	<b>10,0 W</b>	<b>1,2 %</b>	<b>107,1 W</b>	<b>12,3 W</b>	<b>1,5 %</b>
Mischer 1		12,8 W	1,5 %		13,3 W	1,7 %
<b>WÜ:Vor</b>				<b>35,5 W</b>	<b>3,6 W</b>	<b>0,4 %</b>
<b>WÜ:R</b>	<b>97,6 W</b>	<b>10,1 W</b>	<b>1,2 %</b>	<b>96,4 W</b>	<b>1,2 W</b>	<b>0,2 %</b>
<b>OxSR</b>	<b>0,0 W</b>	<b>72,8 W</b>	<b>8,7 %</b>	<b>0,0 W</b>	<b>63,0 W</b>	<b>7,9 %</b>
WGS	−52,6 W	2,8 W	0,3 %	−50,3 W	2,6 W	0,3 %
WÜ:BZ	−13,2 W	0,0 W	0,0 %	−13,2 W	0,0 W	0,0 %
MTBZ	−300,0 W	176,4 W	21,2 %	−300,0 W	176,9 W	22,2 %
Mischer 2		2,9 W	0,3 %		2,9 W	0,4 %
Brenner	0,0 W	41,7 W	5,0 %	0,0 W	40,2 W	5,0 %
WÜ:FI	−130,7 W	0,7 W	0,1 %	−128,3 W	0,8 W	0,1 %
Mischer 3		5,0 W	0,6 %		5,0 W	0,6 %
Kondensator	−192,2 W	0,3 W	0,0 %	−208,0 W	0,3 W	0,0 %
<b>Σ</b>	<b>−512,7 W</b>	<b>340,5 W</b>	<b>40,9 %</b>	<b>−474,8 W</b>	<b>326,3 W</b>	<b>41,0 %</b>

tragender Wärmemenge von etwa 97 W sinkt durch die Vorwärmung der Exergieverlust um fast 90 %. Durch das Anheben der Temperatur des Zulaufs gleichen sich die Temperaturverläufe von Rücklauf und Zulauf im Rekuperator stark an. Hierdurch sinkt die treibende Temperaturdifferenz und somit auch der Exergieverlust der Wärmeübertragung. Allerdings führt dies auch zu einem deutlichen Anstieg der Wärmeübertragerfläche. Dies ist allerdings nicht Teil dieser Untersuchung.

In Tabelle 3.26 wird die globale Exergiebilanz sowie der Wirkungsgrad der Verfahrensvarianten der oxidativen Dampfreformierung dargestellt. Beide Varianten haben einen hohen exergetischen Gesamtwirkungsgrad von etwa 57 % und liegen gleichauf mit der SMR-MTBZ-Variante. Allerdings ist der elektrische exergetische Wirkungsgrad der Verfahren mit oxidativer Dampfreformierung deutlich niedriger mit −6 % bis −8 %. Der elektrische exergetische Wirkungsgrad lässt sich zwar durch Vorwärmung des Reaktorzulaufs steigern, allerdings führt dies zu einer internen Rückkopplung mit erhöhter Verfahrenskomplexität. Die Erhöhung der Komplexität folgt dabei nicht aus der Anzahl an Verbindungen innerhalb des Systems, sondern durch die Art der neuen Verbindung. Es entsteht eine Abhängigkeit innerhalb des Brenngasaufbereitungssystems. Die Zulauf-Vorwärmung benötigt in der hier betrachteten Variante die Heizleistung der Wassergas-Shift-Stufe. Die Abwärme dieser Stufe hängt von der Zusammensetzung ihres Zulaufs ab. Dieser wiederum ist der Ausgangsstrom des Reformers, dessen Gleichgewichtszusammensetzung von der Vorwärmung seines Zulaufs abhängig ist.

Diese Art Rückkopplung entfällt, sofern die Vorwärmung über eine unabhängige Wärmequelle wie die Brennstoffzelle realisiert wird. Dies ist im Basisszenario der Fall.

Ignoriert man den Anstieg des Komplexitätsgrades, so ist ersichtlich, dass eine weitergehende Vorwärmung des Reformer-Zulaufs den elektrischen Wirkungsgrad weiter erhöht. Eine mögliche Wärmequelle steht mit dem Flammenbrenner zur Verfügung. Hierdurch könnte der interne Wärmebedarf und somit

**Tabelle 3.26:** Globale Exergiebilanz und Wirkungsgrade der Varianten des OxSR-MT-Prozesses.

	Basis	Vorwärm.
Brennwert Methan	893,6 W	854,3 W
Exergie Methan	833,1 W	796,4 W
Exergieverlust	40,5 %	41,0 %
Exergie der Produkte	1,7 %	1,7 %
$\Sigma$ Verluste	42,2 %	42,7 %
$\psi_{el}$	36,0 %	37,7 %
$\psi_{th}$	21,4 %	19,6 %
$\psi$	57,4 %	57,3 %
$\eta_{el, H_i}$	37,3 %	39,0 %
$\eta_{el, H_s}$	33,6 %	35,1 %

das A/C-Verhältnis fast auf Null gesenkt werden. Das Verfahren ähnelt in dieser Form der Wasserdampfreformierung. Offensichtlich führen Maßnahmen zur Steigerung der Effizienz der oxidativen Dampfreformierung dazu, dass das Verfahren zunehmend in die Wasserdampfreformierung überführt wird. Da die oxidative Reformierung vom Prozesscharakter aber einfach und geradlinig ist, wird in der Basisvariante auf die Rückführung verzichtet und das einfachere Wärmeübertragernetzwerk verwendet.

Mit einem ausführlichen Vergleich der vorgestellten Verfahren beschäftigt sich der nächste Abschnitt.

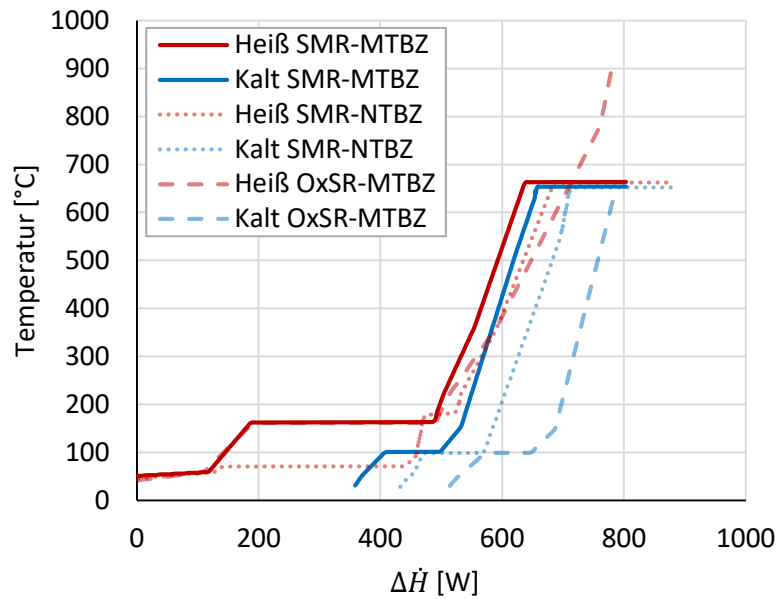
### 3.7 Vergleich der Brenngasaufbereitungsverfahren

In Abbildung 3.24 sind die Wärmestromsummenkurven der Basisszenarien der drei untersuchten Prozessvarianten aufgetragen. Die SMR-MTBZ-Variante hat den geringsten Kühlbedarf. Die größte Abwärmemenge wird von der OxSR-MTBZ-Variante produziert und das SMR-NTBZ-Verfahren liegt in der Mitte. Dementsprechend verhalten sich auch die elektrischen Wirkungsgrade. Diese werden zusammen mit dem exergetischen Gesamtwirkungsgrad  $\psi$  und dem exergetisch bewerteten Abwärmeanteil  $\psi_{th}$  in Abbildung 3.25 dargestellt.

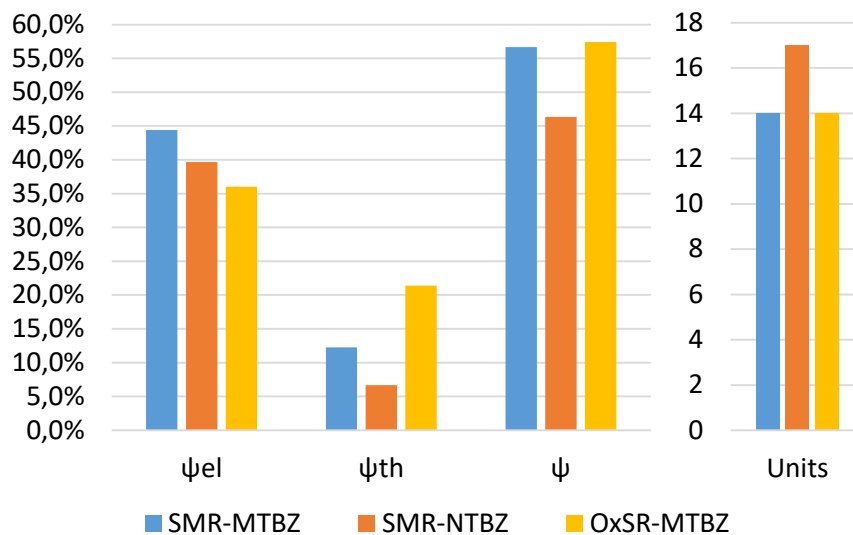
Am geeignetsten für eine Kleinst-Kraft-Wärme-Kopplungs-Anlage ist nicht zwangsläufig das Verfahren mit dem größten Gesamtwirkungsgrad. Dies wäre nur der Fall, wenn Nutzwärme und elektrische Leistung den gleichen Wert hätten. Dies ist nicht der Fall<sup>37</sup>. Das Verfahren mit dem höchsten elektrischen Wirkungsgrad ist die Kombination aus Wasserdampfreformierung und Mitteltemperatur-Brennstoffzelle. Dieses Verfahren liefert die geringste Abwärmemenge. Allerdings geht aus Abbildung 3.25 hervor, dass die Abwärme des SMR-MTBZ-Verfahrens mehr Arbeitsfähigkeit enthält als die des SMR-NTBZ-Verfahrens, obwohl dieses eine größere Abwärmemenge liefert.

Die Vorteile des SMR-MTBZ-Verfahrens sind somit der hohe elektrische Gesamtwirkungsgrad sowie die gute Nutzbarkeit der Abwärme. Diese lässt sich beispielsweise durch den Einsatz eines thermischen Kompressors in Förderleistung wandeln und ersetzt so den komplexen Kompressor für explosionsgefährdete Gase wie Methan.

<sup>37</sup> Eine kWh elektrische Energie kostet aktuell etwa 0,30€ und eine kWh Heizungswärme 0,05 - 0,12€.



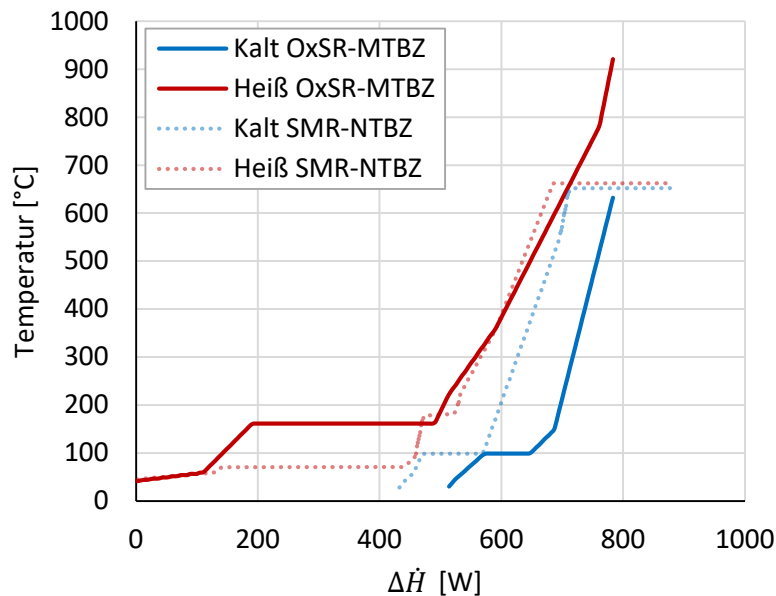
**Abbildung 3.24:** Vergleich der Wärmestromsummenkurven aller Prozessvarianten.



**Abbildung 3.25:** Vergleich des elektrischen, thermischen und des gesamten exergetischen Wirkungsgrades, sowie der Anzahl Prozesseinheiten, der untersuchten Verfahren.

## Oxidative Dampfreformierung mit Niedrigtemperatur-Brennstoffzelle

Die oxidative Dampfreformierung mit Niedrigtemperatur-Brennstoffzelle wurde als Prozess nicht modelliert. Es ist aber möglich, die Eignung des Verfahrens als Kleinst-Kraft-Wärme-Kopplungs-Anlage durch einen Vergleich mit modellierten Verfahren einzuordnen. Die Wärmeintegration der SMR-NTBZ-Variante wird durch einen Pinch-Punkt limitiert, der durch die niedrige Temperatur der Abwärme der Brennstoffzelle entsteht. Bei der oxidativen Dampfreformierung hat man aber typischerweise so große Abwärmemengen auf hohem Temperaturniveau zur Verfügung, dass man die Brennstoffzellenabwärme nicht re-integrieren muss. Denkt man sich die Abwärme der Mitteltemperatur-Brennstoffzelle in Abbil-



**Abbildung 3.26:** Vergleich der Wärmestromsummenkurven aller Prozessvarianten.

dung 3.26 auf dem Temperaturniveau der Niedrigtemperatur-Brennstoffzelle, so erkennt man, dass es auch so nicht zu einem Pinch-Punkt kommt. Allerdings ändert dies nichts an der generell hohen Abwärmemenge im Vergleich zur elektrischen Leistung. Der elektrische Wirkungsgrad bleibt tendenziell auf dem gleichen Wert wie beim OxSR-MTBZ-Verfahren. Jedoch hat nun ein großer Teil dieser Abwärme eine niedrigere Temperatur. Dies bedeutet, dass die thermische Exergieleistung des Prozesses abnehmen wird. Diese Abschätzung berücksichtigt nicht, dass zum Betrieb der Niedrigtemperatur-Brennstoffzelle ein SelOx-Reaktor mit parasitären Wasserstoffverlusten benötigt und der elektrische Wirkungsgrad somit weiter verringert wird.

## Partielle Katalytische Oxidation

Die partielle katalytische Oxidation als Reformierungsvariante ist ein Netto-Wärmeerzeuger (vgl. Abschnitt 2.4.2). Aus der Betrachtung der Dampfreformierung als Wärmeverbraucher in Abschnitt 3.6 und der oxidativen Dampfreformierung als Netto-Nullsumme in Abschnitt 3.4, geht hervor, dass der elektrische Wirkungsgrad des Verfahrens steigt, wenn eine möglichst große Abwärmemenge re-integriert werden kann. Als Netto-Wärmeerzeuger liefert die partielle Oxidation aber zusätzliche Heizleistung. Darüber hinaus wird bei diesem Verfahren überhaupt keine Verdampferleistung benötigt. Es wird also

mehr Wärme produziert als bei der oxidativen Dampfreformierung bei gleichzeitig geringerem Wärmeintegrationspotential.

Eine Aussage über die thermische Exergie des Prozesses zu treffen, fällt ohne Detailbetrachtung schwer. Allerdings fällt die Tendenz für den elektrischen Wirkungsgrad im Vergleich zur oxidativen Dampfreformierung mit Sicherheit geringer aus.

### Kommerziell am Markt verfügbare Technologien

In Abbildung 3.27 werden am Markt verfügbare Mikro-KWK-Anlagen mit den Untersuchungsergebnissen verglichen. Anlagen auf Niedrigtemperatur-Brennstoffzellen-Basis wie die von Viessmann zeigen dabei eine vergleichbar gute Effizienz. Die MTBZ-Variante von Elcore fällt im Wirkungsgrad etwas zurück. Allerdings ist nicht bekannt, ob hier die oxidative Dampfreformierung oder die Wasserdampfreformierung als Brenngasaußbereitungsvariante zum Einsatz kommt.

Zum Vergleich werden zwei Varianten mit Festoxidbrennstoffzelle gezeigt. Dieser Brennstoffzellentyp

Anbieter	Produkt	el. Leistung kW	el. Wirkungsgrad Heizwert-Basis	FC Tech.	FC Partner
Viessmann	Vitovalor 300-P	0,75	37,0%	NT-PEM	Panasonic
Senertec	Dachs Innogen	0,7	37,7%	NT-PEM	Toshiba
<del>Elcore</del>	<del>2400 Plus</del>	<del>0,3</del>	<del>32,0%</del>	<del>HT-PEM</del>	<del>—</del>
Aktuelle Untersuchung	SMR-MTBZ	0,3	45,9%	HT-PEM	
Aktuelle Untersuchung	SMR-NTBZ	0,3	41,1%	NT-PEM	
Aktuelle Untersuchung	OxSR-MTBZ	0,3	37,3%	HT-PEM	
<del>Vaillant</del>	<del>—</del>	<del>0,7</del>	<del>33,0%</del>	<del>SOFC</del>	<del>Sunfire</del>
Solidpower	BlueGEN	1,5	60,0%	SOFC	

**Abbildung 3.27:** Marktübersicht: Brennstoffzellenheizgeräte. Durchgestrichene Anbieter sind nicht mehr am Markt erhältlich.

wurde in der vorliegenden Arbeit nicht untersucht. Eine der Varianten zeigt aber einen sehr hohen elektrischen Wirkungsgrad von 60 %.

### 3.8 Kritik am Exergiebegriff

Die Exergie als Maßzahl der Güte eines Prozesses wurde entwickelt, um Energie- und Stoffumwandlungen zu bewerten. Dies gelingt durch einen Vergleich mit idealen Prozessen. Somit lassen sich irreversible Prozessanteile identifizieren und die Verluste anschaulich verdeutlichen. Dem ersten Hauptsatz der Thermodynamik nach sind alle Energieformen äquivalent und Energie kann nicht verloren gehen oder „zerstört werden“ [311]. Die Exergie liefert durch die Einbindung des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik die Möglichkeit Energieformen in ihrer Qualität zu unterscheiden und stellt somit ein wichtiges Bewertungskriterium dar. Nach Fratzscher und Beyer ist die „Größe Exergie präzise definiert und entsprechend quantifizierbar.“ [311]

Alefeld zweifelt in seiner Publikation *Probleme mit der Exergie* [312] jedoch an der Eignung der exergetischen Güte für die Bewertung realer Prozesse. Vor allem kritisiert *Probleme mit der Exergie*, dass der Begriff der Exergie nicht allgemeingültig in Bezug auf den Umgebungszustand definiert ist und dass dadurch möglicherweise falsche Schlussfolgerungen gezogen werden. Betrachtet man die Definition der thermischen Exergie nach Gleichung (2.101),

$$dEx = \left(1 - \frac{T_u}{T}\right) dQ, \quad (2.101)$$

ist sofort ersichtlich, dass bei freier Wahl der Umgebungstemperatur  $T_u$ , die thermische Exergie alle Werte zwischen  $-\infty$ , Null und  $Q$  annehmen kann. Nach Alefeld sollte die Güte eines Prozesses nicht von einer beliebigen Referenztemperatur, sondern nur von Prozessvariablen abhängig sein [312]. Um sich der Referenztemperatur zu entledigen, schlägt Alefeld eine Entropiebilanz vor.

Ein weiterer Mangel des Exergiekonzeptes nach Ansicht von *Probleme mit der Exergie* besteht in der Annahme eines reversiblen Prozesses als Vergleichsprozess [312]. So wird beispielsweise die Abwärme eines Heizkraftwerkes exergetisch überbewertet, da die in der Abwärme enthaltene Arbeitsfähigkeit verlustfrei dem Nutzen des Prozesses hinzuaddiert wird. Eine solche verlustfrei arbeitende Maschine existiert nicht. Der Wert der Arbeitsfähigkeit dieser Abwärme hätte somit nach *Probleme mit der Exergie* nur theoretische Relevanz.

Die Abwärme eines Heiz-Kraftwerks aber erst gar nicht zu berücksichtigen, wie bei Alefeld geschehen, ist nach Ansicht des Autors auch keine korrekte Beschreibung des Prozesses. Sicherlich existiert keine Maschine, die in der Lage ist, und/oder man ist überhaupt nicht daran interessiert, die Abwärme in Nutzarbeit zu wandeln. Allerdings hat die Abwärme dennoch einen Nutzen, nämlich z.B. als Heizwärme. Demzufolge muss bei der thermodynamischen Bewertung eines Heizkraftwerkes ein zweiter Term den Nutzen der Heizwärme berücksichtigen. Die Qualität dieser genutzten Heizwärme hängt dabei von ihrem Temperaturniveau ab. Beispielsweise fällt ein Wärmeübertrager nach  $\dot{Q} = kA\Delta T$ <sup>38</sup> kleiner aus, sofern man aufgrund höherer Vorlauftemperatur die Temperaturdifferenz größer wählen kann.

Auch ist bekannt, dass nach

$$dS = \frac{T_1 - T_2}{T_1 T_2} dQ \quad (3.7)$$

<sup>38</sup>  $k$  ist der Wärmedurchgangskoeffizient und  $A$  die Wärmeübertragerfläche. Diese ist proportional zur Größe des Wärmeübertragers und somit zu seinen Kosten.



---

die Entropieproduktion bei einem Wärmeübergang auf höherem Temperaturniveau generell geringer ausfällt.

Mit Hilfe des Exergiebegriffes kann dieser Sachverhalt berücksichtigt werden, ohne weitere Details der sich anschließenden Nutzung zu kennen. Darüber hinaus ist die Exergieanalyse mit verhältnismäßig geringem Aufwand durchführbar, da nur die Systemzustände in den jeweiligen Bilanzpunkten untersucht werden müssen. Die Kenntnis der Bauart der Apparate ist nicht erforderlich. Bei der Entropieanalyse hingegen müssen die Prozesstemperaturen als thermodynamische (entropische) Mittelwerte bestimmt werden [312]. Dies ist nicht nur zusätzlicher Aufwand, sondern benötigt auch zusätzliche Information über die Bauart der Apparate. Dies bedeutet, dass eine vollständige und detaillierte Entropiebilanz nur genutzt werden kann, wenn die Irreversibilitäten identifiziert wurden und die treibenden Kräfte und die generalisierten Flüsse bekannt sind. Die Vorgehensweise liefert allerdings deutlich mehr Informationen über die Irreversibilitäten und das Optimierungspotential des Prozesses.

Die Kritik bezüglich der frei wählbaren Umgebungstemperatur ist allerdings berechtigt<sup>39</sup>. Durch eine ungeschickte oder fahrlässige Wahl des Umgebungszustandes kann das Ergebnis der Exergieanalyse verfälscht werden. Dieser Umstand wurde in dieser Arbeit insofern berücksichtigt, dass der globale Exergie-Begriff in elektrische, stofflich-chemische und thermische Exergie aufgeteilt wird. Der Wert der elektrischen Exergie ist als pure Arbeitsfähigkeit eindeutig. Für die thermische Exergie wurde die Umgebungstemperatur auf 25 °C gelegt. Dies ist im Kontext von Heizwärme ein zulässiger Wert und führt auch dazu, dass eintretende Stoffströme auf dieser Temperatur keine thermische Exergie besitzen. Die Referenzzusammensetzung wurde nach dem Modell „Luft im Gleichgewicht mit Wasser“ bestimmt. Auch hier hat die eintretende Luft keine Arbeitsfähigkeit.

Darüber hinaus wurden in dieser Arbeit verschiedene Prozessvarianten verglichen. Selbst Alefeld schreibt hierzu, dass zwar die Absolutwerte der Exergie von geringer Bedeutung seien, die relativen Angaben aber brauchbar sein können [312].

---

<sup>39</sup> Und lässt sich auch auf die stoffliche Arbeitsfähigkeit erweitern, da auch hier Umgebungskonzentrationen definiert werden müssen.

---

## 4 Modellierung und numerische Simulation chemischer Reaktionen in einem durchströmten Mikroreaktor

---

Im vorherigen Kapitel wurden verschiedene Prozessvarianten auf der Systemebene durch Exergieanalysen untersucht. Nun wird ein einzelner Prozessschritt in Bezug auf die Ausprägung seiner Bauart genauer betrachtet. Hierfür wurde die Schlüsselkomponente der Brenngasaufbereitungssysteme, der Methan-Dampfreformer, ausgewählt. Aus der Systembetrachtung des Wasserdampfreformer-Mitteltemperatur-Brennstoffzellen-Verfahrens (Abschnitt 3.4) lassen sich Anforderungen und Betriebsparameter für diesen Prozessschritt ableiten. Diese gilt es nun durch eine geeignete Auslegung zu erfüllen. Die Wasserdampfreformierung ist in der konventionellen Ausführung, wie in Abschnitt 2.4.1 beschrieben, im Stoff- und Wärmetransport limitiert. Es ist bekannt, dass diese Einschränkungen durch den Einsatz der Mikroreaktions- und Verfahrenstechnik gelockert werden können (Abschnitt 2.6). Der Prozessschritt wird somit intensiviert.

Das Ziel besteht darin, einen Mikro-Methan-Dampfreformer entsprechend den Anforderungen des SMR-MTBZ-Prozesses zu konstruieren und zu untersuchen. Dies geschieht durch die Modellierung der chemischen Reaktionen in Strömungen sowie der Wärmebilanz in räumlich aufgelösten Geometrien.

Nach einer kurzen Vorstellung der allgemeinen Bilanzgleichungen werden zwei Modelle mit ihren Berechnungsgebieten und Randbedingungen genauer beschrieben. Dabei wird zunächst das Modell des Mikroreaktors vorgestellt. Anhand von Simulationsergebnissen werden wichtige Konstruktions- und Auslegungsparameter identifiziert.

Im Anschluss werden ein einzelner Mikrokanal und ein entsprechender Versuchsaufbau modelliert. Dies führt im Rahmen der Validierung zum nächsten Kapitel Mikrokanal-Versuchsstand.

---

### 4.1 Bilanzgleichungen

---

Im vorherigen Kapitel wurden mehrere verfahrenstechnische Prozesse auf Basis der Gleichgewichtsthermodynamik modelliert und ausgewertet. Hier wird nun der Ausgleichsprozess genauer betrachtet. Dies geschieht nicht auf Basis der Entropiebilanz, sondern auf der vorgelagerten Ebene, durch die detaillierte Beschreibung phänomenologischer Effekte des thermodynamischen Systems. Hierunter werden in diesem Kontext die Bilanzgleichungen der extensiven Größen verstanden. Eine Bilanzgleichung beschreibt die (zeitliche) Änderung einer Größe durch verschiedene physikalische und chemische Prozesse in Form von Transportflüssen und Quellen [44, 264, 313, 314].

Die numerische Simulation des Wärme- und Stoffübergangs innerhalb des Reaktors basiert also auf der Lösung der Bilanzgleichungen. Die Bilanzgleichungen können für die Gesamtmasse, den Impuls und die Energie aufgestellt werden. Sie haben aber prinzipiell alle die gleiche Form [314]. Dabei kann beispielsweise aus der Impulsbilanz ein Strömungsfeld hervorgehen, welches auf den Stoff- und Wärmetransport einwirkt. Die Wandlung von Stoffen durch chemische Reaktionen kann Wärme freisetzen oder verbrauchen. Die einzelnen Bilanzen können sich also gegenseitig beeinflussen. Es existiert aber ein übergeordnetes Erhaltungsprinzip, wodurch die einzelnen Bilanzen gekoppelt werden.

---

### 4.1.1 Gesamtmassen- und Impulsbilanz

---

Die Gesamtmassenbilanz (4.1) ist auch als Kontinuitätsgleichung bekannt. Die Gesamtmasse eines Systems muss stets, auch bei chemischen Reaktionen, erhalten bleiben. Darum ist das Fehlen von Quelltermen für die Kontinuitätsgleichung charakteristisch.

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla(\rho \vec{u}) = 0 \quad (4.1)$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho \vec{u}) + \nabla(\rho \vec{u} \vec{u}) = \sigma_{\vec{u}} \quad (4.2)$$

Die Impulsbilanz (4.2) wird hier für die Beschreibung der laminaren Strömung von Fluiden verwendet. Sie liefert das Druck- und Geschwindigkeitsfeld.

#### Quellterme der Impulsbilanz

Die Quellterme der Impulsbilanz erweitern diese zu den Navier-Stokes-Gleichungen für kompressible Fluide.

$$\sigma_{\vec{u}} = \nabla[-p\vec{I} + \vec{\tau}] + \vec{f} \quad (4.3)$$

$$\nabla \vec{\tau} = \eta \nabla^2 \vec{u} + (\lambda_{\text{Lamé}} + \eta) \nabla(\nabla \cdot \vec{u}) \quad (4.4)$$

Für die Beschreibung der porösen Schicht werden die Navier-Stokes-Gleichungen um den Ansatz nach Brinkman zur Beschreibung des effektiven Massentransports ergänzt. Der Ansatz eignet sich besonders, da auch der Übergangsbereich von einer freien Strömung zur porösen Schicht, in der die Wandreibung der bestimmende Effekt ist, berücksichtigt wird [142, 315–317].

$$\frac{1}{\epsilon} \frac{\partial}{\partial t}(\rho \vec{u}) + \frac{1}{\epsilon} \nabla(\rho \vec{u} \vec{u}) = -\nabla p - \frac{\eta}{\kappa} \vec{u} + \tau \eta \nabla^2 \vec{u} \quad (4.5)$$

Darin sind  $\epsilon$  die Porosität,  $\kappa$  die Permeabilität und  $\tau$  die Tortuosität der porösen Schicht. Da nicht durch, sondern entlang der porösen Schicht geströmt wird, stellt sich hier ein verschwindend geringer Druckgradient ein. Treibende Kraft für den Stofftransport in der katalytischen Schicht ist der diffusive Stofftransport.

#### Randbedingungen

Als Eingänge können Massenströme oder direkt die Strömungsgeschwindigkeit vorgegeben werden. An den Wänden wurde die Haftbedingung gewählt und am Ausgang ein Wert für den Druck festgelegt.

## Anfangswerte

Prinzipiell wurden für das Geschwindigkeits- und Druckfeld keine Werte vorgegeben<sup>40</sup>. Im Rahmen der handwerklichen CFD-Praxis wurden allerdings Startwerte durch vereinfachte Vorrechnungen erstellt. Dies erleichtert die Konvergenz der Berechnung, da schon erste Stromlinien vorhanden sind.

---

### 4.1.2 Komponentenbilanz

---

Über die Komponentenbilanz können die Massen- bzw. Stoffmengenanteile der einzelnen Komponenten in der Berechnungsdomäne bestimmt werden. Neben dem konvektiven Anteil, der durch den Impulstransport gegeben ist, wird der Stofftransport auch durch diffusive Transportvorgänge beeinflusst.

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho \omega_i) = -\nabla(\rho \omega_i \vec{u}) - \nabla \vec{J}_i + \sigma_i \quad (4.6)$$

Dabei ist der Gradient des chemischen Potentials die treibende Kraft des Ausgleichsvorgangs. Durch den hier gewählten Ansatz wird der Gradient des chemischen Potentials durch die Konzentrationsgradienten angenähert.

$$\vec{J}_i = -\left(\rho D_i^m \nabla \omega_i + \rho \omega_i D_i^m \frac{\nabla M_n}{M_n}\right) \quad (4.7)$$

Dabei ist  $D_i^m$  ein Mischungs-abhängiger Diffusionskoeffizient der sich nach Gleichung (A.14) aus den Maxwell-Stefan-Diffusionskoeffizient (Glg. (A.11)) bestimmen lässt [318].

In der porösen katalytischen Schicht ist der diffusive Transport dominierend. Aufgrund der Morphologie der porösen Schicht wird der diffusive Stofftransport aber stark eingeschränkt. Dies wird durch den effektiven Diffusionskoeffizienten berücksichtigt [144, 319–322].

$$D^{\text{eff}} = \frac{\varepsilon}{\tau} \left( \frac{1}{D_i^m} + \frac{1}{D_i^K} \right)^{-1} \quad (4.8)$$

$$D_i^K = \frac{d_{\text{pore}}}{3} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_i}} \quad (4.9)$$

Der effektive Diffusionskoeffizient ist ein Modell für die Kombination der molekularen, sowie der Knudsen-Diffusion. Zusätzlich korrigiert der Ansatz über die Bruggeman Korrelation die Tortuosität und die Porosität der katalytischen Schicht [323]. Beide Eigenschaften, die Gewundenheit der Poren, sowie das verringerte Hohlraumvolumen, beeinflussen die freie Diffusion negativ.

## Quellterme

Chemische Reaktionen, durch die Stoffe umgewandelt werden, stellen die Quellterme für die einzelnen Komponenten dar. Diese können dabei gebildet oder verbraucht werden. Dem Ansatz aus Abschnitt 2.1.2

---

<sup>40</sup> Also der Wert Null.

folgend, lässt sich die Veränderung der Stoffmenge über die Umsatzvariable  $\xi$  als Reaktionsrate  $r_r = \partial \xi_r / \partial t$  ausdrücken:

$$\sigma_i = \sum_r^R \nu_{r,i} \frac{\partial \xi_r}{\partial t} \quad (4.10)$$

Für die Wasserdampfpreformierung und die Oxidationsreaktionen werden die folgenden Modelle verwendet, um Reaktionsraten zu beschreiben:

**Wasserdampfpreformierung:** Nach Xu und Froment läuft die Wasserdampfpreformierung nach einem Langmuir-Hinshelwood Mechanismus [168, 324] ab. Dabei reagieren die Edukte nicht direkt miteinander, sondern als Adsorbate auf der Oberfläche des Katalysators. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird zusätzlich durch die Ad- und Desorptionsgleichgewichte beeinflusst. Über die endliche Anzahl reaktiver Zentren, die sich die Spezies teilen, sind die Reaktionsgeschwindigkeiten entsprechend dem Gleichungssystem (4.11)-(4.14) gekoppelt. Die Parameter für die Xu und Froment-Kinetik sind in Tabelle 4.1 aufgeführt.

$$r_1 = \frac{k_1}{p_{H_2}^{2,5}} \left( p_{CH_4} p_{H_2O} - \frac{p_{H_2}^3 p_{CO}}{K_{EQ,1}} \right) DEN^{-2} \quad (4.11)$$

$$r_2 = \frac{k_2}{p_{H_2}} \left( p_{CO} p_{H_2O} - \frac{p_{H_2} p_{CO_2}}{K_{EQ,2}} \right) DEN^{-2} \quad (4.12)$$

$$r_3 = \frac{k_1}{p_{H_2}^{3,5}} \left( p_{CH_4} p_{H_2O}^2 - \frac{p_{H_2}^4 p_{CO_2}}{K_{EQ,3}} \right) DEN^{-2} \quad (4.13)$$

$$DEN = 1 + K_{CO} p_{CO} + K_{H_2} p_{H_2} + K_{CH_4} p_{CH_4} + K_{H_2O} \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}} \quad (4.14)$$

Der Ansatz ist relativ aufwendig und komplex, liefert aber eine bessere Beschreibung der tatsächlichen

**Tabelle 4.1:** Parameter für die Beschreibung der Kinetik der Wasserdampfpreformierung von Methan nach Xu und Froment[168].

Parameter	Wert	Einheit	Quelle
$k_1$	$4,225 \times 10^{15} \exp \{-240,1 \text{ kJ mol}^{-1} / RT\}$	$\text{mol bar}^{0,5} \text{g}^{-1} \text{h}^{-1}$	[168]
$k_2$	$1,955 \times 10^6 \exp \{-67,1 \text{ kJ mol}^{-1} / RT\}$	$\text{mol bar}^{-1} \text{g}^{-1} \text{h}^{-1}$	[168]
$k_3$	$1,02 \times 10^{15} \exp \{-243,9 \text{ kJ mol}^{-1} / RT\}$	$\text{mol bar}^{0,5} \text{g}^{-1} \text{h}^{-1}$	[168]
$K_{EQ,1}$	$5,75 \times 10^{12} \exp \{-225,36 \text{ kJ mol}^{-1} / RT\}$	$\text{bar}^2$	[25],[33] <sup>a</sup>
$K_{EQ,2}$	$2,24 \times 10^{-2} \exp \{34,59 \text{ kJ mol}^{-1} / RT\}$	–	[25],[33] <sup>a</sup>
$K_{EQ,3}$	$K_1 \cdot K_2$	$\text{bar}^2$	
$K_{CH_4}$	$6,65 \times 10^{-4} \exp \{38,28 \text{ kJ mol}^{-1} / RT\}$	$\text{bar}^{-1}$	[168]
$K_{CO}$	$8,23 \times 10^{-5} \exp \{70,65 \text{ kJ mol}^{-1} / RT\}$	$\text{bar}^{-1}$	[168]
$K_{H_2O}$	$1,77 \times 10^{-5} \exp \{-88,68 \text{ kJ mol}^{-1} / RT\}$	–	[168]
$K_{H_2}$	$6,12 \times 10^{-9} \exp \{82,9 \text{ kJ mol}^{-1} / RT\}$	$\text{bar}^{-1}$	[168]

<sup>a</sup> eigene Berechnungen.

physikalischen Zusammenhänge und ist somit auch über einen größeren Konzentrationsbereich anwendbar. Industrielle Methan-Dampfreformer können mit guter Näherung mit einfachen Power-Law-Ansätzen beschrieben werden [96, 325]. Beispiele werden in [324, 326] gegeben. Das Xu und Froment-Modell ist allerdings sehr weit verbreitet [327–333] und gilt generell als belastbar und zuverlässig [109, 110, 132, 140, 334, 335]. Es wird auch für die Beschreibung der Reaktion in Mikroreaktoren [277, 319, 336, 337], sowie im Equilibrierungsbereich der oxidativen Dampfreformierung [338–340] eingesetzt.

**Methan- Kohlenstoffmonoxid- und Wasserstoffoxidation:** Für die Oxidationsreaktionen wurden einfache oberflächenbezogene Power-Law-Ansätze gewählt. Die Annahme dieses Modellierungsansatzes ist, dass die Reaktionen so schnell ablaufen, dass nur die äußerste Schicht des Katalysators aktiv ist und somit die geometrische Oberfläche des Katalysators die Basis der Reaktionsrate darstellt. Die Reaktions-terme wurden daher als reaktive Oberflächen und nicht als Volumina modelliert [232, 319, 341].

Die Oxidation von Wasserstoff wurde von Schefer [233] beschrieben:

$$r_{H_2} = 1,4 \times 10^3 \exp \left\{ -\frac{15,0 \text{ kJ mol}^{-1}}{RT} \right\} c_{H_2} \quad [\text{mol/cm}_{\text{geo.,Pt}}^2/\text{s}] \quad (4.15)$$

Die Aktivierungsenergie ist mit  $15,0 \text{ kJ mol}^{-1}$  sehr gering. Schon bei Raumtemperatur kann ein hoher Umsatz beobachtet werden.

Für die Oxidation von Methan finden sich in der Literatur mehrere Ansätze, von denen viele in [342] zusammengefasst wurden. Der hier implementierte Ansatz, Gleichung (4.16), wurde von Song u. a. [341] übernommen. Alternativ werden in Arbeiten andere Autoren auch Ansätze nach Trimm und Lam [235], Gleichung (4.17), und Ma, Trimm und Jiang [234], Gleichung (4.18), verwendet; beispielsweise in [137, 338, 341, 343, 344], und in [164, 340].

$$r_{CH_4} = 1,3 \times 10^{11} \exp \left\{ -134,8 \text{ kJ mol}^{-1} / RT \right\} y_{CH_4} y_{O_2}^{0,5} \quad [\text{mol/cm}_{\text{geo.,Pt}}^2/\text{s}] \quad (4.16)$$

$$r_{CH_4} = k_0 \frac{K_{CH_4} p_{CH_4} \sqrt{K_{O_2} p_{O_2}}}{(1 + K_{CH_4} p_{CH_4} + \sqrt{K_{O_2} p_{O_2}})^2} \quad (4.17)$$

$$r_{CH_4} = 1,2 \times 10^4 \exp \left\{ -88,5 \text{ kJ mol}^{-1} / RT \right\} p_{CH_4}^{0,95} p_{O_2}^{-0,17} \quad [\text{mol/m}^2/\text{h/kPa}^{(0,78)}] \quad (4.18)$$

Die einzelnen Oxidationsreaktionen sind nicht gekoppelt, da kein Modell für die Belegung der aktiven Zentren implementiert wurde. Das bedeutet, unterschiedliche Spezies können gleichzeitig am selben Ort oxidiert werden. Der Ansatz wird häufig unter der Annahme verwendet, dass für die Reaktionen unterschiedliche Zentren aktiv sind oder die Reaktionen so schnell ablaufen, dass sie örtlich wieder aufeinander fallen.

Es wurden nur heterogen katalysierte Reaktionen und keine homogenen Gasphasenreaktionen berücksichtigt (siehe Löschatstand 2.5).

## Randbedingungen

Die Zusammensetzung der eintretenden Ströme wurde vorgegeben. Am Ausgang wurde der Konzentrationsgradient zu Null gesetzt und für die übrigen Wände Impermeabilität angenommen.

---

## Anfangswerte

Die Stoffmengenverteilung wurde zunächst entsprechend der Zusammensetzung der Zulaufströme gewählt. Dies führt allerdings durch die Konzentrationsabhängigkeit der Reaktionsraten zu großen Quelltermen, die durch sehr feine Gitter oder kleine Zeitschritte kompensiert werden müssen. Es ist allerdings möglich, durch die Simulation eines Aufheizvorgangs die Reaktionsraten langsam steigen zu lassen, so dass dann diese stetig und nicht sprunghaft gegen ihren Endwert laufen. Dies kann auch beispielsweise durch eine Modifikation der Aktivierungsenergien erreicht werden. Dabei werden bei hoher Temperatur die Aktivierungsenergien von einem fiktiven, zu hoch angesetzten Wert langsam auf den richtigen Wert gesenkt. Dies führt auch dazu, dass sich das Konzentrationsfeld langsam entwickelt und Dirac-Stoß-artige Reaktionsterme nicht auftreten.

Auch für die Berechnung des Konzentrationsfeldes sind vorhandene Lösungen als Startwerte sehr wichtig.

---

### 4.1.3 Energieerhaltung

---

Über die Energieerhaltung lässt sich das Temperaturfeld bestimmen. Dieses stellt sich in Folge von Ausgleichsprozessen ein, die sich infolge von Wärmequellen und Senken einstellen.

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} = -\rho c_p \vec{u} \nabla T - \nabla \vec{J} + \sigma_i \quad (4.19)$$

Gleichung (4.20) beschreibt den Wärmeausgleich durch Leitung.

$$\vec{J} = -\lambda \nabla T \quad (4.20)$$

Darin ist  $\lambda$  die Wärmeleitfähigkeit. Die Wärmeleitung in den porösen Schichten wird ähnlich dem Stofftransport über das Hohlraumvolumen,  $\epsilon$ , korrigiert.

$$\lambda^{\text{eff}} = \epsilon \lambda_{\text{Fluid}} + (1 - \epsilon) \lambda_{\text{Solid}} \quad (4.21)$$

## Quellterme

Als Wärmequellen wurden die Reaktionsenthalpie chemischer Reaktionen, Heizelemente sowie Wärmeübertragung durch Strahlung berücksichtigt.

$$\sigma_i = \sum_r^R \frac{\partial \xi_r}{\partial t} \Delta_r H_i^\circ(T) + P_{\text{Heiz.}} + \dot{Q}_{\text{Strahl.}} \quad (4.22)$$

---

## Randbedingungen

Die Temperatur eingehender Stoffströme wurde über eine Danckwerts-Randbedingung[345–347] vorgegeben. Der Vorteil hierbei ist, dass die Temperatur nicht einfach festgelegt wird, sondern an die Wärmekapazität und den Massenstrom des eintretenden Stoffstroms gekoppelt wird.

$$\rho c_p \vec{u}T - \lambda \nabla T = \rho c_p \vec{u}T_0 \quad (4.23)$$

Die Temperatur ist am Rand somit entsprechend der Energiebilanz veränderlich<sup>41</sup>. Am Ausgang wurde der Temperaturgradient zu Null gesetzt. Die übrigen Ränder wurden entweder als ideal isoliert angenommen, oder über einen Wärmeübergangskoeffizienten ein Wärmeverlust an die Umgebung modelliert.

## Anfangswerte

Für die Energiebilanz sind die Startwerte nicht so entscheidend wie für die Komponentenbilanzen. Auch aus der Annahme einer über die Geometrie konstanten Temperatur entwickelt sich die Lösung der Wärmebilanz sehr geradlinig. Durch Startwerte aus schon konvergierten Berechnungen lässt sich das Lösungsverhalten noch weiter beschleunigen.

---

<sup>41</sup> Ein Stoffstrom mit sehr hoher Temperatur, aber unendlich kleinem Massestrom sollte die Temperatur einer Berechnungsdomäne nicht beeinflussen. Wird allerdings mit fester Eintrittstemperatur gerechnet, ist dies aber fälschlicherweise der Fall.



---

## 4.2 Mikro-Methan-Dampfreformer

---

### 4.2.1 Konzeptionelles Design

---

In der Literatur werden viele wärmeintegrierte Reaktorkonzepte für die thermische Kopplung der Wasserdampfreformierung mit Oxidationsreaktionen beschrieben. Entsprechend dem Stand der Technik wurden diese Reaktoren in einer Plattenbauweise konstruiert [232, 277, 319, 337, 348–357]. Dabei werden feine Platten mit im Mikrometerbereich eingebrachten Kanälen gestapelt. Die Reaktionskanäle besitzen einen rechteckigen Querschnitt und sind durch dünne Wände getrennt. Die Verteilung der Ströme auf die einzelnen Kanäle gestaltet sich dabei schwierig. Es ist nur mit enormem Aufwand möglich die Kanäle alternierend zu durchströmen. Ähnlich kompliziert ist auch die Verteilung des Katalysators.

Aus diesen Gründen werden die Reaktoren in Kanal-Schichten aufgebaut. Das bedeutet, dass eine Kanalplatte mit Oxidationskatalysator und die darauf gestapelte Platte mit Reformierungskatalysator beschichtet wird. Innerhalb des Reaktors entstehen so anisotrope Verhältnisse. Entlang der Hochachse sind die Kanäle alternierend, Oxidationskanal liegt neben Reformer-Kanal, aber in Richtung der Querachse sind alle Kanäle gleich. Dies scheint auf den ersten Blick zu Hot-Spots zu führen und ein ungleichförmiges Temperaturprofil zu befördern. Allerdings liegen die charakteristischen Längen im Mikrometerbereich, sodass die Bildung von Temperaturgradienten reduziert wird.

Besonders intensiv wurde die Variation der Strömungsrichtung in den beiden Kanälen untersucht und diskutiert. Bei der Gleichstrom-Variante [137, 232, 337, 351, 352, 356, 358] reagieren die Eduktströme gleichzeitig und auf gleicher Länge in den nebeneinander liegenden Kanälen. Das Maximum der Reaktionsrate liegt in beiden Kanälen am Anfang der katalytischen Beschichtung. Hierdurch können sich die Wärmeproduktion der Oxidation und der Verbrauch der Reformierung gegenseitig kompensieren. Diese Variante zeichnet sich durch ein besonders einfaches Wärmemanagement aus und soll die Wasserstoffproduktion maximieren [108, 337, 352]. Auch das Überhitzen der Katalysatoren (Hot-Spot) soll so effektiv vermieden werden [319].

Beim Gegenstrom-Design [319, 350, 356, 359, 360] kann dies durchaus ein Problem darstellen. Besonders in Reaktoren auf Basis keramischer Monolithen kann es durch die geringe Wärmeleitfähigkeit zu starken Temperaturgradienten kommen. Bei der Gegenstrom-Variante strömen die Edukte entgegengesetzt durch die Kanäle. Der Ort der maximalen Wärmeproduktion und der des maximalen Wärmeverbrauchs liegen somit weit auseinander und es bildet sich ein Temperaturgradient. Betrachtet man die verfahrenstechnische Verschaltung der Reaktoren mit weiteren Prozessschritten, zeigt das Gegenstrom-Design einen entscheidenden Vorteil, der in Abschnitt 4.3 noch einmal genauer beleuchtet wird.

Ein alternativer Ansatz zur Minimierung der Hot-Spots besteht in einer lokal veränderlichen Beladung des Oxidationskatalysators [349, 360, 361]. Hierbei werden mehrere submillimeter-lange Katalysatorschicht-Abschnitte aufgetragen, wodurch die ohnehin aufwendige Aktivierung noch einmal erschwert wird.

In dieser Arbeit wird ein Mikroreaktor auf der Basis symmetrischer Kanäle entwickelt, wie es beispielsweise in einem Rohr mit innerer und äußerer Katalysatorbeschichtung der Fall ist. Hierdurch ist die Wärmeübertragung radial symmetrisch und die Temperatur in den katalytischen Schichten entsprechend homogen. Auch die axiale Wärmeübertragung verhält sich in dieser Konstruktionsweise im Vergleich

zum konventionellem Design vorteilhaft. So berichten mehrere Autoren über eine parametrische Empfindlichkeit der Wärmeleitfähigkeit der Wand, die zum Erlöschen oder Durchgehen der Reaktionen in konventionellen Mikroreaktoren führt [208, 225, 228, 232, 350, 355, 356, 358–360]. Deshmukh und Vlachos schlussfolgern, dass sich bei sehr hohen Wärmeleitfähigkeiten ( $200 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ) das Gleich- und das Gegenstrom-Konzept aneinander angleichen und der Betrieb quasi isotherm stattfindet [356]. Norton und Vlachos bemerken, dass die Wände eines katalytischen Brenners für den Idealfall eine anisotrope thermische Leitfähigkeit bräuchten [208].

Der hier entwickelte Reaktor besteht aus mehreren Röhren und ähnelt so einem Mikro-Rohrbündel-Apparat. Dieses Konzept ist neu und wurde so in der Literatur noch nicht beschrieben. Ismagilov u. a. berichten zwar über einen doppelt beschichteten Rohr-Reaktor, der allerdings keine Dimensionen im Mikrometerbereich besitzt [362].

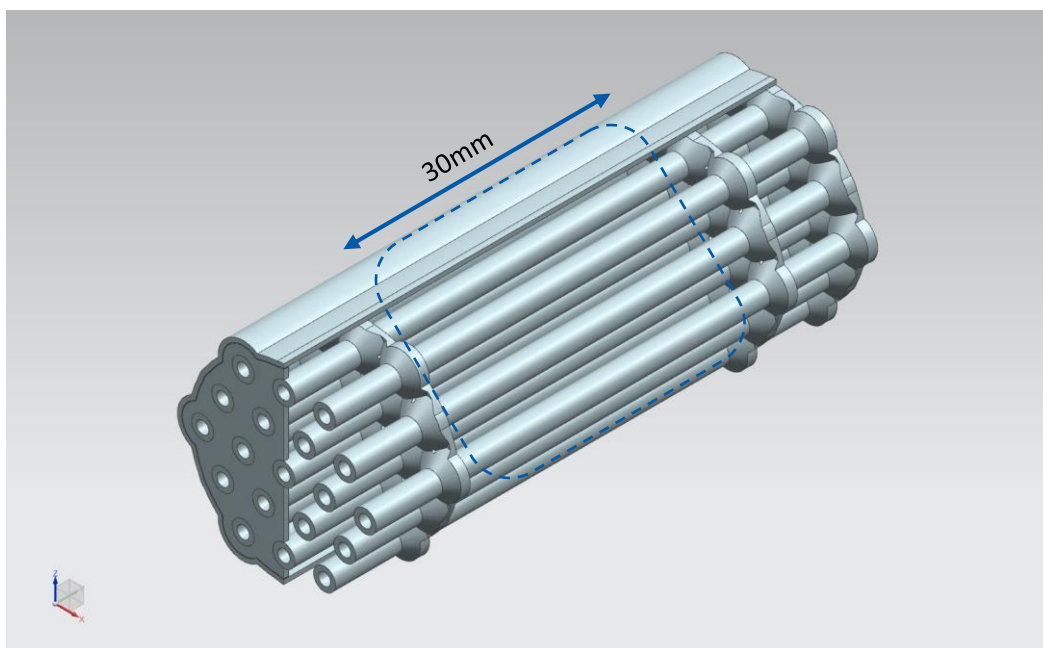
---

#### 4.2.2 Geometrie & Berechnungsdomänen

---

Die Geometrie des Mikro-Methan-Dampfreformers, dargestellt in Abbildung 4.1, ähnelt einem Rohrbündelwärmeübertrager. Eines der Fluide durchströmt den Reaktor innerhalb der Rohre. Das Zweite im Mantelbereich. Im blau markierten Gebiet, dem Reaktionsraum, strömen die beiden Fluide parallel. Die Eintrittsströmungsgeschwindigkeit ergibt sich dabei jeweils aus der Querschnittsfläche und dem Massenstrom. Die beiden Kammern außerhalb des blau markierten Bereiches dienen dem Gleichrichten der Mantelströmung und wurden nicht modelliert. Das Fluid im Mantelraum betritt die Gleichrichter-kammern radial durch verdeckte Bohrungen und verlässt sie durch axiale Löcher in den Abstandshaltern. Die Gesamtlänge des Prototyps beträgt etwa 50 mm bei einem Durchmesser von etwa 8 mm. Der äußere Umfang ist nicht kreisrund, sondern hat eine komplexe Form, deren Einfluss in Abschnitt 4.2.3 untersucht wird.

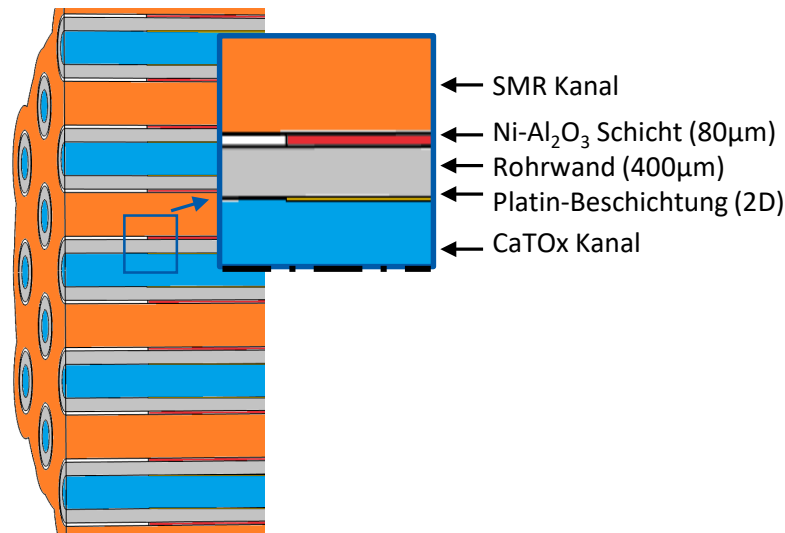
Die Rohre sind im Inneren in einem definierten Bereich mit Platin beschichtet; hier findet die Oxidation



**Abbildung 4.1:** CAD-Modell des Mikro-Reformers mit Berechnungsgebiet. In den Rohren strömt ein Brennstoff-Luft-Gemisch und im Mantel der zur reformierende Gasstrom.

statt. Im Gegensatz zu konventionellen Dampfreformern befindet sich auf der endothermen Seite keine Schüttung, sondern der Nickelkatalysator wird direkt auf der Außenseite der Rohre aufgetragen. Hierdurch wird der Wärmetransportwiderstand minimiert.

Das Berechnungsgebiet wird detailliert mit den einzelnen Domänen, in denen die Erhaltungsgleichun-



**Abbildung 4.2:** Schnitt durch das Berechnungsgebiet des Mikro-Reformers.

gen gelöst werden, in Abbildung 4.2 gezeigt. Orange eingefärbt ist dabei der Reformierungs-Kanal. Hier findet die Methanreformierung am Aluminiumoxid-geträgerten Nickelkatalysator (rot) statt. Die Oxidation läuft im CaTOx-Kanal (blau) an Platin (golden) ab. Es wurde ein Temperaturfeld über die gesamte Geometrie und für die beiden Strömungskanäle jeweils ein Geschwindigkeits- und Druckfeld sowie die Komponentenverteilung berechnet. Alle Erhaltungsgleichungen wurden gekoppelt gelöst.

Die bei der Berechnung benutzten Stoffdaten wurden mit dem idealen Gas-Modell bestimmt. Die Eingangswerte der Strömung sind in Tabelle 4.3 aufgeführt.

**Tabelle 4.2:** Geometrische Maße des Mikroreaktors.

Länge Mikroreaktor	50 mm
Radius Mikroreaktor	ca. 8 mm
Volumen Mikroreaktor	ca. 10 ml
Rohrinnenradius	0,5 mm
Rohrwandstärke	400 µm
Anzahl Rohre	19
Länge Reaktionsraum	30 mm
Länge Beschichtung	25 mm
Masse Ni-Kat.	0,5 g
Dichte Ni-Kat.	1,7 g cm <sup>3</sup>
geo. Oberfläche Pt-Kat.	15 cm <sup>2</sup>

**Tabelle 4.3:** Eingangswerte für den Mikroreaktor.

	SMR-Kanal	CaTOx-Kanal
T	587 °C	630 °C
$\dot{m}$	210 g/h	430 g/h
$y_{CH_4}$	0,25	0,02
$y_{H_2O}$	0,75	0,1
$y_{CO}$	–	0,0
$y_{CO_2}$	–	0,2
$y_{H_2}$	–	0,13
$y_{O_2}$	–	0,11
$y_{N_2}$	–	0,44

**Tabelle 4.4:** Stoffdaten für den Mikroreaktor.

Gebiet	Dichte	Wärmeleitfähigkeit	Wärmekapazität	Viskosität
Rohre (Stahl)	7,8 g cm <sup>-3</sup>	25 W (m K) <sup>-1</sup>	0,5 kJ (kg K) <sup>-1</sup>	–
Reaktionsströmung	Ideales Gas <sup>a</sup>	Ideales Gas <sup>a</sup>	Ideales Gas <sup>a</sup>	Ideales Gas <sup>a</sup>
Katalysatorschicht	2,3 g cm <sup>-3</sup>	0,3 W (m K) <sup>-1</sup>	1,1 kJ (kg K) <sup>-1</sup>	–
Isolierung	1,2 g cm <sup>-3</sup>	0,18 W (m K) <sup>-1</sup>	1,5 kJ (kg K) <sup>-1</sup>	–

<sup>a</sup> als Modell hinterlegt.

### 4.2.3 Ergebnisse

Von dem Modell wurde nur ein symmetrischer Ausschnitt numerisch simuliert und entsprechend über die Symmetrieachsen gespiegelt. Für die Modellierung und Simulation wurde die COMSOL® 5.2 vom Multiphysics Software eingesetzt. Auf einem Intel® Core™ i7-6800K mit 64 GB betrug die Simulationsdauer zwischen sechs und 16 Stunden.

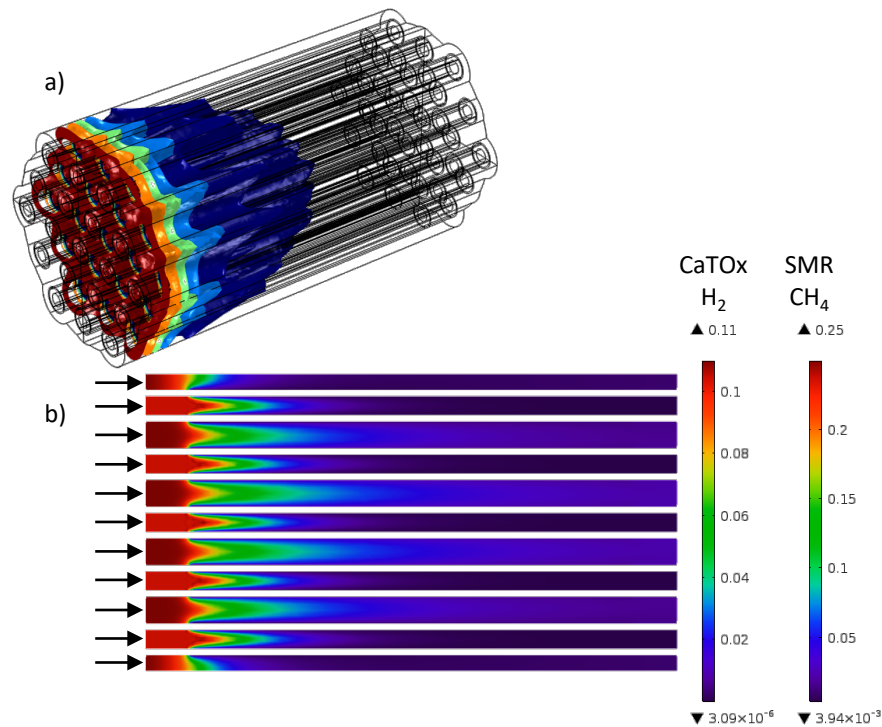
Der Reaktor ist in der Lage die Stoffmengen entsprechend der Spezifikation umzusetzen. Es bildet sich ein bemerkenswert gleichmäßiges Temperaturprofil im Inneren des Reaktors aus. Die Ergebnisse legen nahe, dass eine stofflich getrennte, isotherme Reaktionsführung möglich ist.

#### Stoffmengenverteilung

Abbildung 4.3 die Stoffmengenverteilung von Methan in einer dreidimensionalen Darstellung des Mantelraums des Mikroreaktors, sowie einen Schnitt durch die yz-Ebene. Im Schnitt ist ebenfalls die Stoffmengenverteilung von Methan in den SMR-Kanälen, sowie die von Wasserstoff in den CaTOx-Kanälen dargestellt. Man erkennt den hohen Umsatz aller Edukte zu Beginn der katalytischen Beschichtung, sowie die tendenziell gleichförmige Reaktionsgeschwindigkeit in beiden Kanälen.

#### Temperaturverteilung

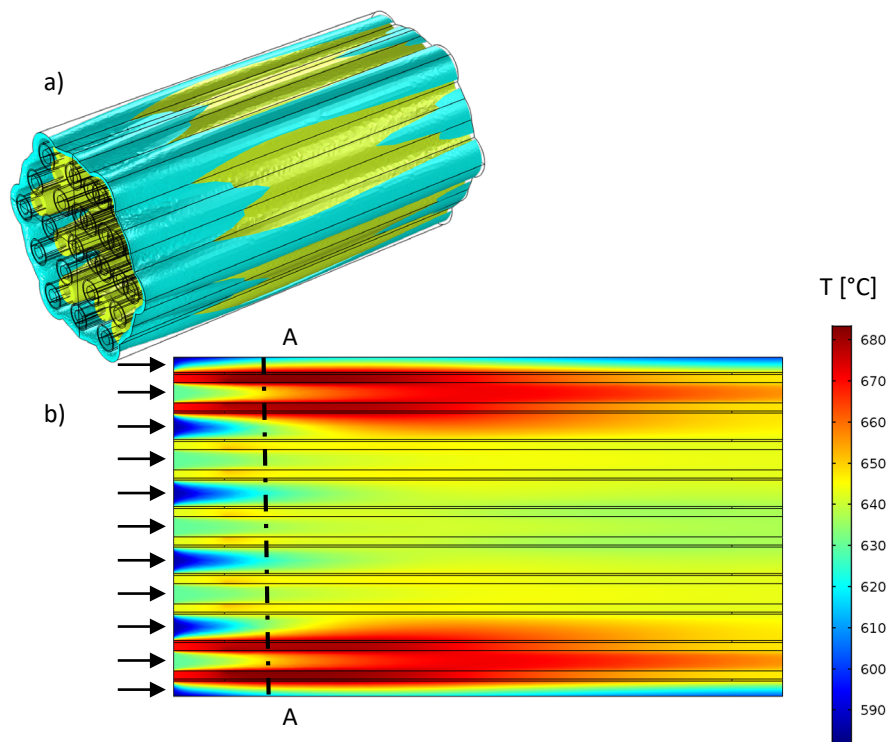
Die Temperaturverteilung, dargestellt in Abbildung 4.4, zeigt ein weniger homogenes Bild. Die äußeren Rohre haben im Vergleich zum Zentrum eine deutlich gesteigerte Temperatur. In der Mitte allerdings stellt sich über mehrere Rohre hinweg eine gleichmäßige Temperatur ein. In diesem Betriebspunkt kom-



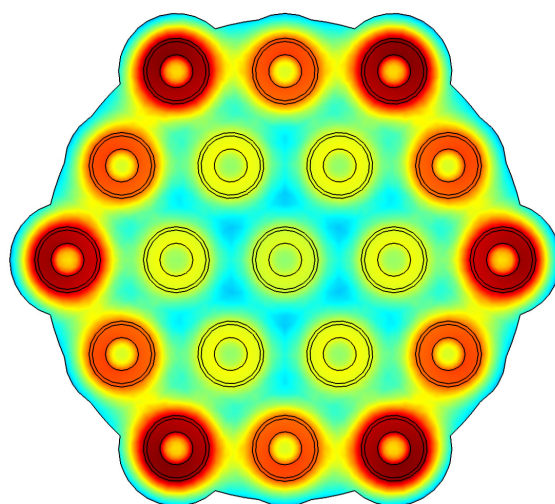
**Abbildung 4.3:** a) Stoffmengenverteilung von Methan im Mantelraum des Mikroreaktors.  
b) Molanteil von Wasserstoff im CaTOx-Kanal und Methan im SMR-Kanal in einem Schnitt durch den Mikroreaktor.

pensieren sich Wärmeproduktion und Verbrauch, sodass es zum quasi-isothermen Betrieb kommt. Der starke Anstieg der Temperatur in den außenliegenden Rohren lässt sich anhand des Schnittes A-A in Abbildung 4.5 erklären. Das zentrale, innere Rohr wird auf der Außenseite vollständig von der Reformierungsströmung umgeben. Die dort stattfindende Reaktion nimmt Wärme auf und kühlt das Rohr. Genauso sieht die Strömungsumgebung der Rohre der zweiten Reihe aus. Auch hier bildet sich noch ein gleichförmiges Temperaturprofil aus. Betrachtet man aber die Rohre in der dritten Reihe wird ersichtlich, dass diese nicht so gleichmäßig umströmt werden, wie beispielsweise das zentrale Rohr. Aufgrund der Verarmung an Reformierungsprodukten nimmt die Reaktionsrate und somit auch der Wärmeverbrauch ab und die Temperatur steigt. Dieses Verhalten lässt sich aber durch konstruktive Maßnahmen, wie in Abschnitt 4.2.3 gezeigt wird, kontrollieren.

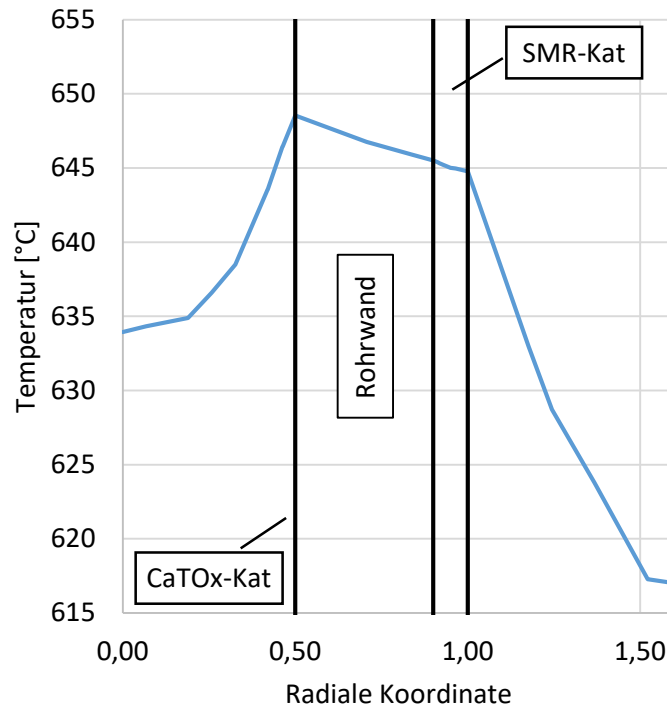
Abbildung 4.6 zeigt beispielhaft den radialen Wärmedurchgang eines Rohres und ähnelt sehr stark dem erwarteten Wärmedurchgangsprofil bei einem Wandreaktor mit dem Temperaturmaximum in der Wand und nicht in der Gasphase (vgl. Abschnitt 2.6).



**Abbildung 4.4:** a) Temperaturverteilung im Mikroreaktor.  
b) Temperaturverteilung in der yz-Ebene durch den Mikroreaktor. Der Schnitt A-A wird in  
Abbildung 4.5 dargestellt.



**Abbildung 4.5:** Schnitt A-A aus Abbildung 4.4. Die Temperatur nimmt nach außen hin zu.



**Abbildung 4.6:** Wärmedurchgang eines Rohres im Mikroreaktor. Der CaTOx-Katalysator wurde als Ebene modelliert. Die Rohrwand und der SMR-Katalysator

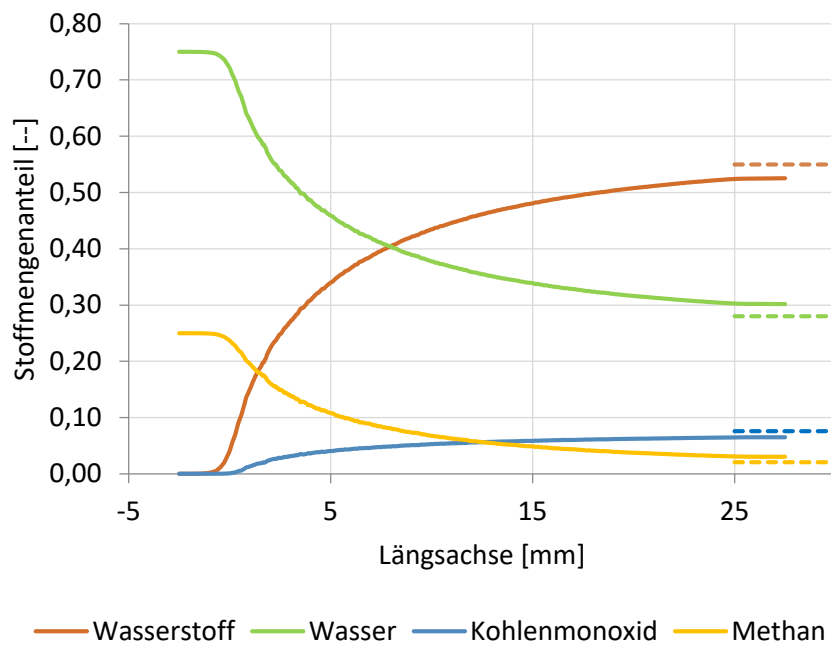
## Umsatz

Trotz der am Anfang der katalytischen Schicht enorm hohen Reaktionsraten, erreicht der Reaktor erst am Ende der Beschichtung die Gleichgewichtszusammensetzung. Diese ist in Abbildung 4.7 jeweils durch eine punktierte Linie angedeutet. Man erkennt, dass sich die Zusammensetzung der Produkte der Gleichgewichtslage annähert. Der Reaktor wird an der Grenzbelastung betrieben. Eine weitere Erhöhung des Massenstroms würde zu einem verringerten Umsatz führen.

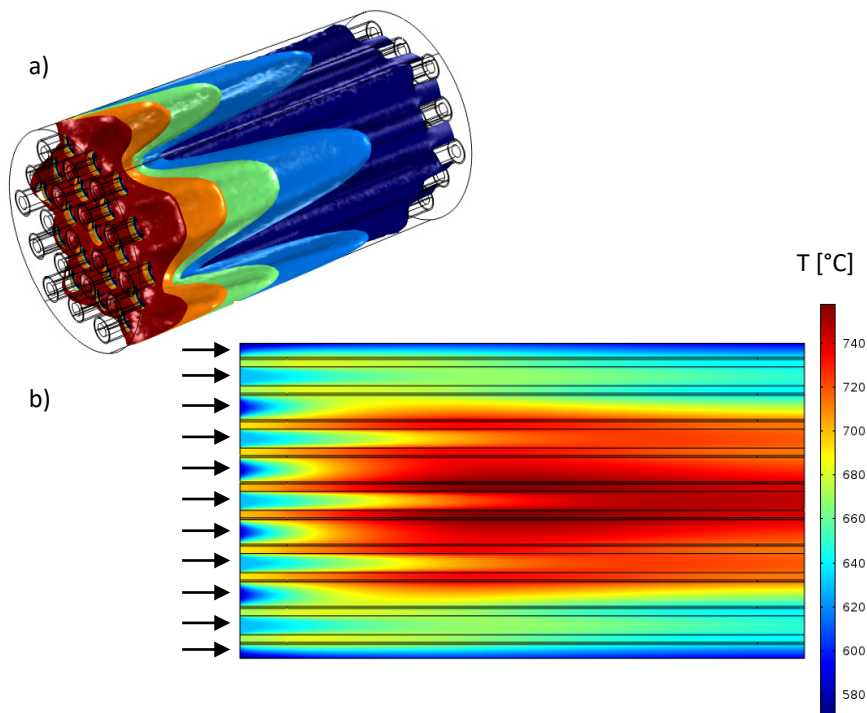
## Variation der Geometrie des Mantelumfangs

Im vorherigen Abschnitt wurde ein Temperaturanstieg an den außen gelegenen Rohren nahe dem Mantel beobachtet und die Mantelgeometrie als Ursache identifiziert. Hier wird nun als Alternative eine kreisrunde Mantelgeometrie untersucht. Das Ergebnis überrascht zunächst, da die Temperaturerhöhung, wie in Abbildung 4.8 b dargestellt, nun in die Mitte des Reaktors verschoben ist und auch vom Betrag höher ausfällt. In Abbildung 4.8 a ist die Stoffmengenverteilung aufgetragen. Man erkennt im Vergleich zu Abbildung 4.3 a, dass sich höhere Konzentrationen von Methan bis weit in den Reaktor hinein erstrecken und nicht abreagieren. Dies ist im Schnitt in Abbildung 4.9 genauer dargestellt. Durch die runde Mantelform ergibt sich eine Randgängigkeit. Da in der Nähe des Mantels weniger Rohre sind als im Zentrum des Reaktors ergibt sich ein größerer Hohlraum. Dieser wird bevorzugt durchströmt, sodass die Strömungsgeschwindigkeit hier ansteigt. Zusätzlich wird in diesem Hohlraum auch weniger Methan umgesetzt, da der Abstand zu katalysatorbeschichteten Rohren groß ist. Das Methan strömt also am Zentrum vorbei und der Reaktor verarmt dort an Reformierungsprodukten. Da innerhalb der Rohre die Oxidation ungehindert stattfindet, steigt die Temperatur an. Dieses Ergebnis zeigt den unerwartet großen Einfluss



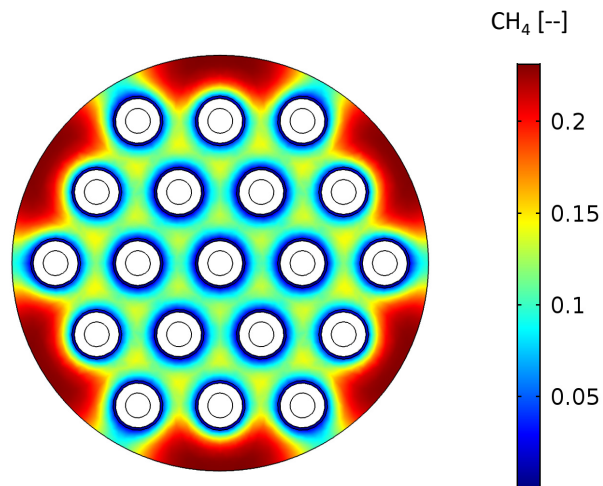


**Abbildung 4.7:** Stoffmengenanteil entlang der Längsachse des Mikroreaktors. Die dargestellte Linie verläuft zwischen dem zentralen Rohr und der ersten Rohrreihe.



**Abbildung 4.8:** a) Stoffmengenverteilung von Methan im Mikroreaktor mit runder Mantelgeometrie. b) Temperaturverteilung in der yz-Ebene.





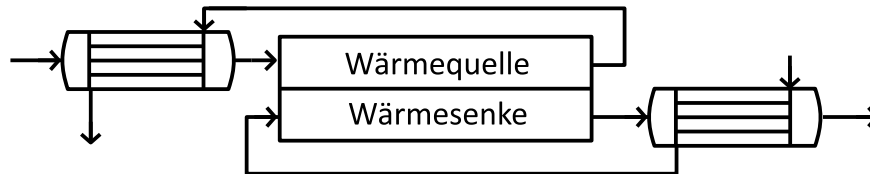
**Abbildung 4.9:** Durch Randgängigkeit verarmt der Reaktor im Inneren an Edukt.

der Mantelgeometrie auch auf das thermische und chemische Verhalten des Reaktors und unterstreicht die Bedeutung der strömungsdynamischen Modellierung bei der Auslegung. Die bewusste, kontrollierte Temperaturerhöhung der äußeren Rohre könnte somit genutzt werden, um Wärmeverluste an die Umgebung zu kompensieren.

## 4.3 Erweiterter Mikroreaktor

### 4.3.1 Konzeptionelles Design

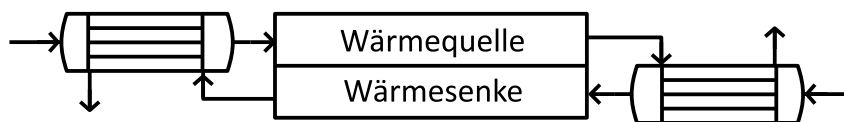
Das im vorherigen Abschnitt untersuchte Gleichstromprinzip hat in Bezug auf die wärmetechnische Verschaltung einen Nachteil. Um die Eduktströme von CaTOx und SMR mit den jeweiligen Produktströmen vorzuwärmen, müssen heiße Ströme um den Reaktor herum zu dessen Eingang geführt werden. Die Verschaltung, dargestellt in Abbildung 4.10, ist aufwendig und führt zu Wärmeverlusten. Eine vorteilhafte



**Abbildung 4.10:** Zentraler Gleichstrom-Reaktor verschaltet mit zwei Wärmeübertragern.

Alternative wird in Abbildung 4.11 präsentiert. Durch den Betrieb des Reaktors im Gegenstrom kann der Verschaltungsaufwand reduziert werden. Allerdings wird nun jeweils der Eduktstrom der einen Reaktion mit dem Produktstrom der anderen Reaktion beheizt. Dies kann entsprechend den Wärmekapazitätströmen ( $\dot{m}c_p$ ) zu Abweichungen bei den Eintrittstemperaturen führen.

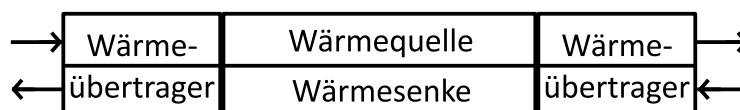
Die entscheidende Funktion des hier untersuchten Mikroreaktors ist die Wärmeübertragung zwischen



**Abbildung 4.11:** Gegenstromkonzept verringert Verschaltungsaufwand.

Oxidation und Reformierung. Es wurde gezeigt, dass das Rohrbündel-Design des Reaktors hilft, die Wärmeübertrager-Funktion während der Reaktion zu optimieren. Durch örtlich beschränkte katalytische Schichten entlang der Rohre ist es möglich, die vor- und nach gelagerten Wärmeübertrager in den Reaktor zu integrieren. Wie in Abbildung 4.12 skizziert ist, besteht der erweiterte Mikroreaktor nun aus Wärmeübertragerzonen ohne Katalysator und Reaktionszonen mit Katalysator.

Ein ähnliches Konzept, basierend auf Monolithen, wurde in [363] beschrieben.



**Abbildung 4.12:** Im Reaktor integrierte Wärmeübertrager minimieren Wärmeverluste und Aufwand.

Für den KWK-Prozess ist die Zusammenlegung aller Hochtemperatur-Prozessschritte in eine einzige Einheit sehr vorteilhaft; ein- und Ausgang dieser Reaktoreinheit liegen so auf einem handhabbaren Tempera-

turniveau, welches zwischen Wassergas-Shift und Brennstoffzelle liegt und die besonders zu isolierenden Prozessschritte sind alle örtlich nahegelegen. Dies hat auch Einfluss auf die Fertigung, da durch die reduzierte Eintrittstemperatur die Beanspruchung gerade am Reaktorein- und Ausgang reduziert wird und somit eine größere Auswahl an Füge-technologien zur Verfügung steht [364].

#### 4.3.2 Geometrie & Berechnungsdomäne

Um die Wärmeübertragerzonen in den Mikroreaktor zu integrieren wurde dieser entlang seiner Längsachse erweitert. Die neuen Maße sind in Tabelle 4.5 und die fertige Geometrie des erweiterten Mikroreaktors in Abbildung 4.13 dargestellt. Da durch die Verlängerung die Zahl der Freiheitsgrade beträchtlich ansteigt, wurde die Mantelgeometrie vereinfacht. Darüber hinaus wurden keine weiteren Änderungen an der Geometrie vorgenommen. Die katalytische Zone liegt jetzt in der Mitte des Reaktors.

**Tabelle 4.5:** Geometrische Maße des erweiterten Mikroreaktors.

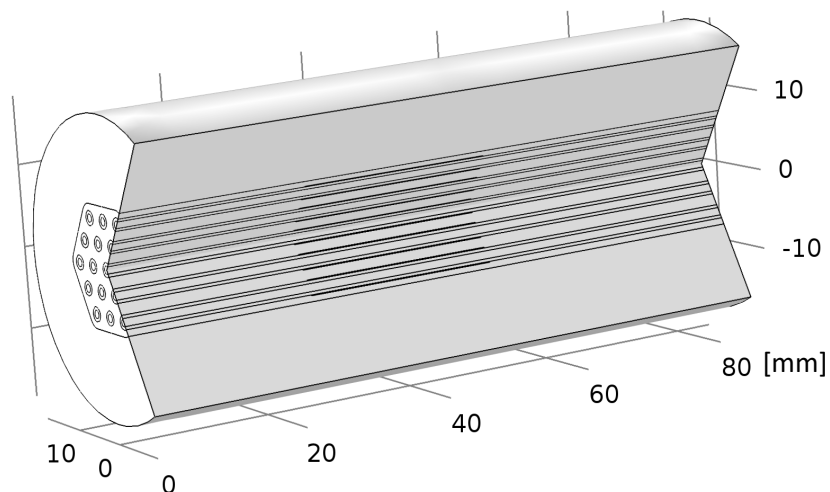
Länge Mikroreaktor	100 mm
Radius Mikroreaktor	ca. 8 mm
Volumen Mikroreaktor	ca. 20 ml
Rohrinnenradius	0,5 mm
Rohrwandstärke	400 $\mu\text{m}$
Anzahl Rohre	19
Länge Beschichtung	25 mm
Masse Ni-Kat.	0,5 g
Dichte Ni-Kat.	1,7 g cm <sup>-3</sup>
Porosität	50 %
Porenradius	500 nm
geo. Oberfläche Ni-Kat.	30 cm <sup>2</sup>
geo. Oberfläche Pt-Kat.	15 cm <sup>2</sup>

Davor und dahinter befindet sich jeweils eine Wärmeübertragerzone. Innerhalb der katalytischen Zone wurden die Katalysatorbeschichtungen von CaTOx und SMR leicht gegeneinander versetzt. Dies wird bei der Betrachtung der Temperaturverteilung ausführlicher dargestellt. Für die Berechnungen wurden die Eingangswerte aus Tabelle 4.7 verwendet. Diese entsprechen den Ergebnissen der Prozessanalyse für das Verfahren bestehend aus Methan-Dampfreformierung mit Mitteltemperatur-Brennstoffzelle aus Abschnitt 3.4.

**Tabelle 4.6:** Stoffdaten für den erweiterten Mikroreaktor.

Gebiet	Dichte	Wärmeleitfähigkeit	Wärmekapazität	Viskosität
Rohre (Stahl)	7,8 g cm <sup>-3</sup>	25 W (m K) <sup>-1</sup>	0,5 kJ (kg K) <sup>-1</sup>	–
Reaktionsströmung	Ideales Gas <sup>a</sup>	Ideales Gas <sup>a</sup>	Ideales Gas <sup>a</sup>	Ideales Gas <sup>a</sup>
Katalysatorschicht	2,3 g cm <sup>-3</sup>	0,3 W (m K) <sup>-1</sup>	1,1 kJ (kg K) <sup>-1</sup>	–
Isolierung	1,2 g cm <sup>-3</sup>	0,18 W (m K) <sup>-1</sup>	1,5 kJ (kg K) <sup>-1</sup>	–

<sup>a</sup> als Modell hinterlegt.



**Abbildung 4.13:** Berechnungsgebiet des erweiterten Mikroreaktors. Der CaTOx-Kanal befindet sich in den Rohren und wird von links nach rechts durchströmt. Der im Mantel liegende SMR-Kanal im Gegenstrom dazu.

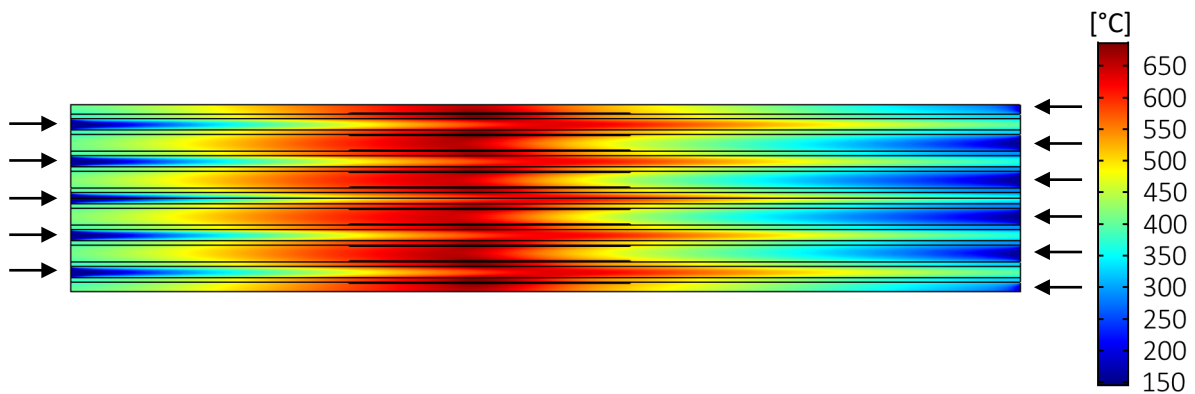
**Tabelle 4.7:** Eingangswerte für den erweiterten Mikroreaktor entsprechend den Simulationsergebnissen der Prozessanalyse.

	SMR-Kanal	CaTOx-Kanal
T	160 °C	160 °C
$\dot{m}$	190 g/h	340 g/h
$y_{CH_4}$	0,27	0,027
$y_{H_2O}$	0,73	0,1
$y_{CO}$	–	0,01
$y_{CO_2}$	–	0,2
$y_{H_2}$	–	0,12
$y_{O_2}$	–	0,11
$y_{N_2}$	–	0,45

### 4.3.3 Ergebnisse

#### Temperaturverteilung

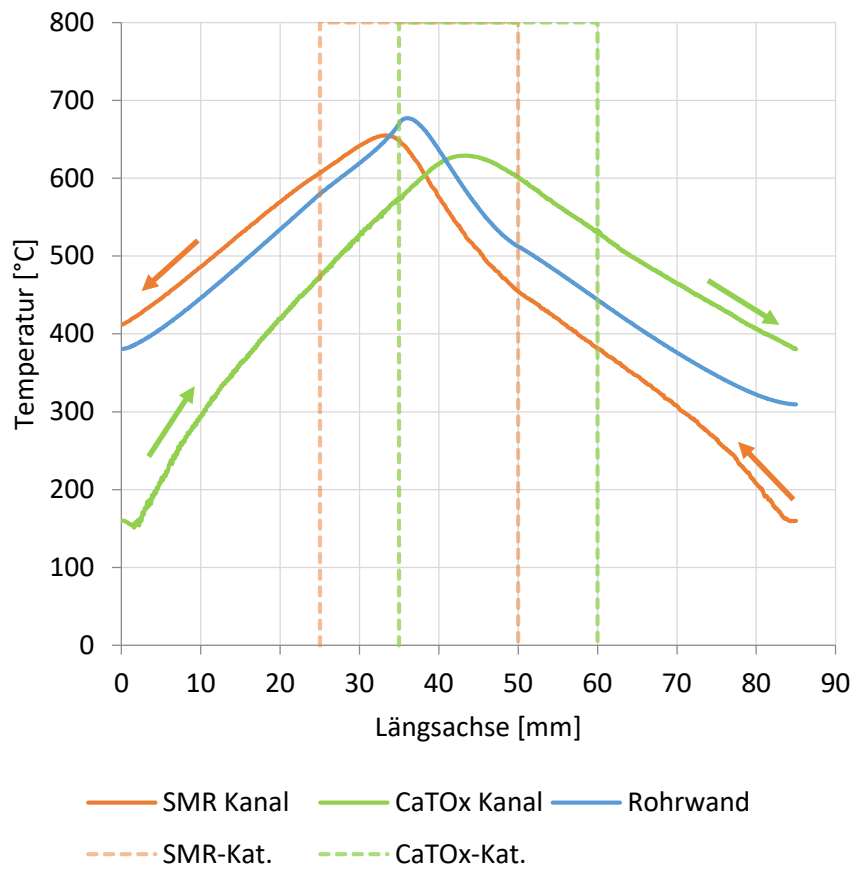
Das Temperaturfeld des erweiterten Mikroreaktors ist in Abbildung 4.14 dokumentiert. Deutlich ist zu erkennen, dass auf beiden Seiten ein kalter Strom den Reaktor betritt. Rechts ist die Strömung im CaTOx-Kanal kälter und links die im SMR-Kanal. In der Mitte liegt eine Hochtemperaturzone, die sich nicht mehr so homogen ausbildet wie in der Gleichstrom-Variante. Der Temperaturverlauf entlang der Längsachse, dargestellt in Abbildung 4.15, bestätigt, dass die Integration von Wärmeübertrager-Zonen erfolgreich war. Die eintretenden Ströme werden auf beiden Seiten jeweils durch die austretenden Ströme vorgewärmt. In der Mitte liegt die Reaktionszone, wobei die katalytischen Schichten, in Abbildung 4.15 durch gestrichelte Linien repräsentiert, leicht gegeneinander versetzt wurden. Hierdurch wurde das Temperaturmaximum in die Mitte der katalytischen Beschichtung im SMR-Kanal verschoben. Durch diese Maßnahme konnte der Umsatz gesteigert werden. Er erreichte jedoch nicht den Wert der Gleichstrom-Variante.



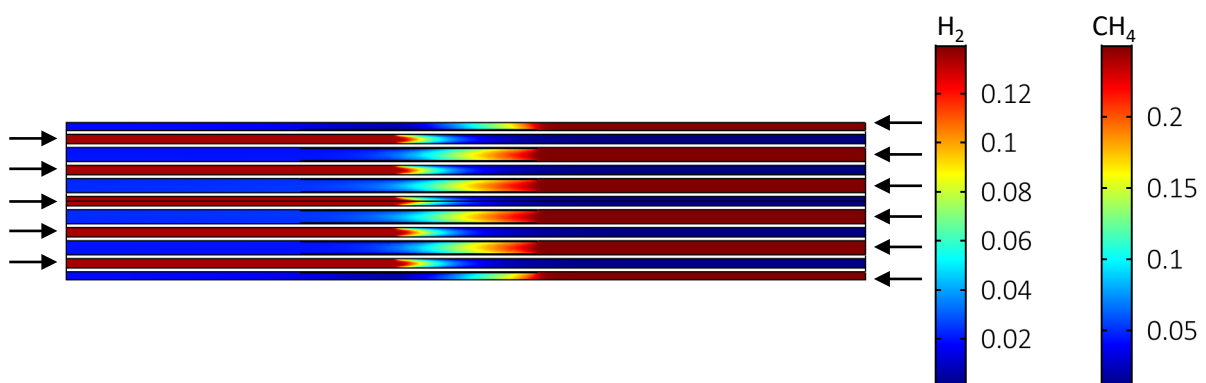
**Abbildung 4.14:** Temperaturfeld im erweiterten Mikroreaktor.

#### Stoffmengenverteilung

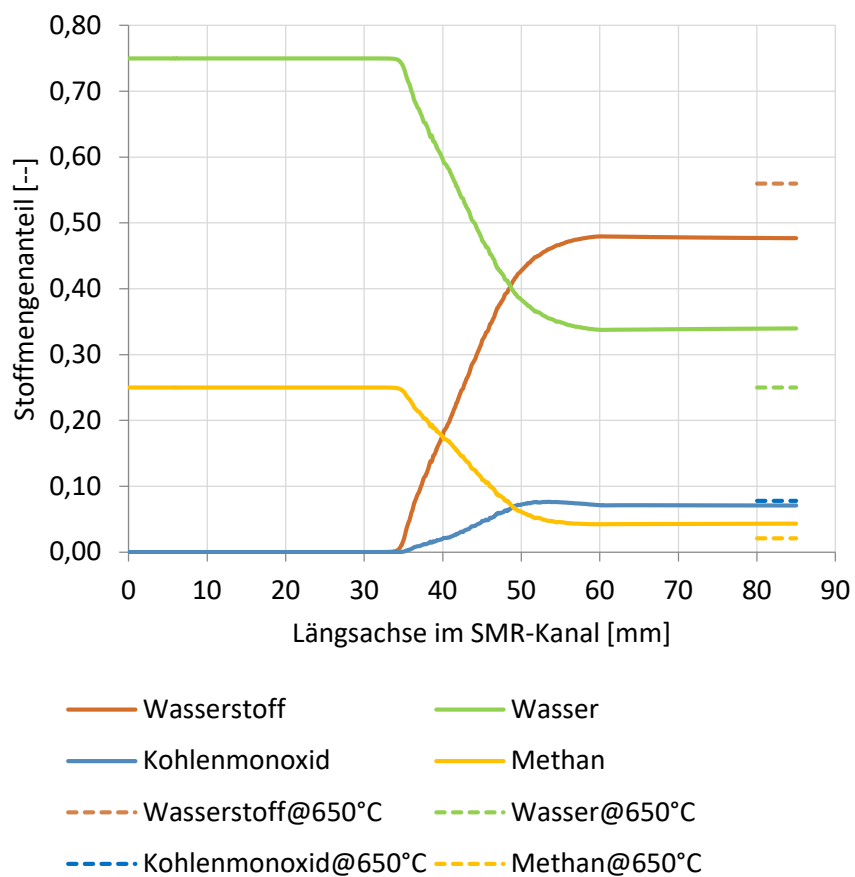
Ausgehend von der Stoffmengenverteilung aus Abbildung 4.16 laufen die Reaktionen ähnlich schnell ab wie in der Gleichstrom-Variante. Tatsächlich aber ist die mittlere Temperatur über die Reaktionszone niedriger, sodass die Gleichgewichtszusammensetzung deutlich unterschritten wird. In Abbildung 4.17, in der die relevanten Stoffmengenanteile entlang der Längsachse darstellt sind, ist zu erkennen, dass es nur in der katalytischen Zone zu Stoffumsätzen kommt. Anhand der geringeren Anfangssteigung lässt sich auch auf eine verringerte Reaktionsrate schließen. Da beim erweiterten Mikroreaktor die freigesetzte Wärme auch außerhalb der Reaktionszone, nämlich zum Aufwärmen der beiden Zuläufe in den Wärmeübertragerzonen, verbraucht werden kann, liegt bei gleichem Brennstoffeinsatz die mittlere Temperatur unter der Temperatur der Gleichstrom-Variante. Um den Umsatz zu erhöhen, ist in diesem Fall ein größerer Brennstoffmassenstrom, oder die Anreicherung des Brennwertes des Brennstoffmassenstroms durch Beeinflussung der Brennstoffzellen-Stöchiometrie (Abschnitt 3.4) erforderlich.



**Abbildung 4.15:** Temperatur entlang der Längsachse im SMR- und CaTOx-Kanal sowie in der Rohrwand. Die Strömungsrichtung ist durch Pfeile gekennzeichnet.



**Abbildung 4.16:** Stoffmengenverteilung von Wasserstoff im CaTOx-Kanal und Methan im SMR-Kanal.



**Abbildung 4.17:** Stoffmengenanteil entlang der Längsachse des Mikroreaktors. Die dargestellte Linie verläuft zwischen dem zentralen Rohr und der ersten Rohrreihe.

---

#### 4.3.4 Zusammenfassung Mikroreaktor

---

Prinzipiell konnte gezeigt werden, dass ein Mikroreaktor mit einem Volumen von etwa 10 ml die benötigten Umsätze für das Kleinst-KWK liefern kann. Die enorm hohe Leistungsdichte von Mikroreaktoren wurde vorher schon von diversen anderen Autoren für die konventionelle Plattenbauweise gezeigt. Allerdings konnte durch die Mikro-Rohrbündel-Konstruktionsweise das Ausbilden von Hot-Spots<sup>42</sup> und gleichzeitig auch das unerwünschte Auskühlen des Reaktors verhindert werden. Der entscheidende Vorteil liegt in der symmetrischen radialen Wärmeübertragung. Betrachtet man ein einzelnes Rohr so liegt jeder Fläche, auf der infolge Oxidation Wärme freigesetzt wird, eine dem Verhältnis der Radien ( $R_a/R_i$ ) entsprechend etwas größere Fläche, auf der Wärme verbraucht wird, gegenüber. Die Wärmeübertragung in radialer Richtung wird somit deutlich verbessert. In axialer Richtung tendieren konventionelle Mikroreaktoren auf Metallbasis aufgrund der hohen thermischen Leitfähigkeit zum Auskühlen. Dies wurde eingangs im Abschnitt 2.6 erläutert. Dieses Verhalten wird hier durch die Reduzierung der axial leitenden Metallmasse verhindert. Der Reaktor besteht zum größten Teil aus Hohlraumvolumen und nicht, wie konventionell üblich, aus Metallplatten mit kleinen Kanälen.

Die aktuelle Geometrie lässt sich leicht durch additive Fertigungsverfahren herstellen. Der 3D-Druck und die flexible Gestaltung erlauben es an dieser Stelle das enorme Potential der Mikroreaktortechnik zu heben. Durch die Integration von zwei Wärmeübertragern in den Reaktor erfüllt nun ein Apparat gleich vier Funktionen:

1. Wärme bereitstellen,
2. Methan zu Wasserstoff wandeln,
3. rekuperativ Wärme übertragen (Reformer-seitig),
4. rekuperativ Wärme übertragen (CaTOx-seitig).

Durch leicht umsetzbare Modifikationen, wie beispielsweise eine veränderliche Rohrwandstärke, kann die axiale Temperaturleitfähigkeit modifiziert werden. Hierdurch kann die Reaktionszone von den Wärmeübertrager-Zonen „isoliert“ werden. Auch kann hierdurch das Oberflächenverhältnis des CaTOx-Katalysators zum Refomer-Katalysator beeinflusst werden. Unterschiedliche Verweilzeiten lassen sich durch die Strömungsgeschwindigkeit als Folge der Kanalquerschnitte realisieren.

---

<sup>42</sup> unter 80 °C für die runde Mantelgeometrie.



---

## 4.4 Mikrokanal Versuchsstand

---

Für die Validierung der Computersimulationen sind Experimente nötig. Um diese zu erlangen, wurde ein Mikrokanal-Versuchsstand entwickelt. Für die Auslegung des Versuchsaufbaus wurde ein dreidimensionales Modell erstellt und auf Basis von computergestützten Simulationen die Geometrie dimensioniert. Dabei wurde eine entsprechende Sicherheit bezüglich der zu ermittelnden Reaktionsraten berücksichtigt. Dieser Validierungsansatz stellt die Umkehrung des konventionellen Ablaufs dar.

Normalerweise wird ein Experiment durch eine vereinfachte mathematische Beschreibung ausgewertet. Hier wurde zunächst ein detailliertes mathematisches Modell entwickelt und dementsprechend ein Versuchsaufbau konstruiert, der den mathematischen Randbedingungen des Modells bestmöglich entspricht.

---

### 4.4.1 Konzeptionelles Design

---

Ein thermisch gekoppelter Mikroreaktor stellt einen hochkomplexen, verfahrenstechnischen Apparat dar. Es laufen zwei Reaktionssysteme ab, deren genaue Untersuchung lokale Temperaturmessungen und die Bestimmung des Umsatzes nötig macht. Gerade bei Mikroreaktoren beeinflussen aber Messsonden das Strömungs- wie auch das Temperaturfeld selbst.

Um die einzelnen Reaktionssysteme ohne ihre Wechselwirkung zu untersuchen, wurde das Gesamtsystem entkoppelt und zwei Versuchsaufbauten entwickelt. Die für die Reformierungsreaktion benötigte Wärme wird dabei über eine kontrollierte, elektrische Heizung eingebracht.

Die Katalysatoren sollten dabei allerdings bei gleichen oder ähnlichen Verhältnissen wie im Mikroreaktor evaluiert werden. Dies ist bei Festbettreaktoren, wie sie bei katalytischen Untersuchungen typischerweise verwendet werden, nicht gegeben. Der Katalysator wird hierbei zerkleinert und eventuell mit Inertstoffen in Pulverform vermessen. Dieser Ansatz führt bei stark wärmegetönten Reaktionen, wie dem hier betrachteten, zu Problemen durch ungleichmäßige Temperaturverteilung in der Schüttung. Den Umsatz dabei so stark zu reduzieren, dass sich die Temperatur nur noch moderat verändert, würde nicht mehr den eigentlichen Betriebsbedingungen entsprechen.

Der hier verwendete Versuchsaufbau ist eine Weiterentwicklung des katalytischen Mikrobrenners von Norton, Wetzel und Vlachos. In *Fabrication of Single-Channel Catalytic Microburners* wird eine Methode zur Fertigung von Mikrobrennern beschrieben [365]. Es wird eine gießbare Keramik verwendet, um einen rechteckigen, definierten Mikrosplatt zu erzeugen. Dabei ist es in der noch flüssigen Keramik möglich Thermoelemente so nah an den Kanal zu positionieren, dass sie dessen Temperatur direkt messen können, ohne aber in ihn hinein zu ragen und die Strömung zu stören. Zum Abschluss der Fertigung wird die Keramik durch Ausbrennen gehärtet und durch einen Platin Precursor (Platinum(II)Chlorid) aktiviert. Auf diese Weise konnten Norton, Wetzel und Vlachos die Oxidation von Wasserstoff bei Temperaturen bis zu 1200 °C untersuchen. Es wurde dabei beobachtet, dass sich in einem Splatt von 250 µm auch bei extremen Luftüberschuss von  $\lambda = 20$  Vollumsatz einstellt. Für einen Splatt von 1 mm musste der Luftüberschuss hierfür auf  $\lambda = 3,3$  reduziert werden. [365]

Um einen derartigen Versuchsaufbau modellieren zu können, waren einige konzeptionelle Änderungen nötig. So ist zum Beispiel die Randbedingung an der Außenseite der Keramik unbestimmt<sup>43</sup>. Vor allem

---

<sup>43</sup> freie Konvektion mit unbestimmten Wärmeübergangskoeffizient und unbestimmter Umgebungstemperatur

aber ist die rechteckige Geometrie unvorteilhaft, da sie im Vergleich zu einem rotationssymmetrischen Aufbau immer mehr Freiheitsgrade hat und folglich mehr Rechenleistung benötigt. Aus diesen Gründen wurde ein Konzept eines Rohr-in-Rohr-Reaktors entwickelt, bei dem durch zwei konzentrische Rohre ein Mikrokanal entsteht, der eine Symmetrieachse besitzt. Besonderer Wert wurde auch auf Einlaufzonen, sowie mathematisch definierte Randbedingungen gelegt [365, 366]. So wurde über einen Kühlmantel die Randtemperatur fixiert. Der genaue Aufbau und die Modellierung werden im Folgenden geschildert.

#### 4.4.2 Geometrie & Berechnungsdomäne

In Abbildung 4.18 wird ein Schnitt durch den Versuchsreaktor dargestellt. Der Gasstrom betritt den Reaktor am Eingang und wird durch ein Verteilerelement in den Spalt zwischen dem blau und dem magenta eingefärbten Rohr gelenkt. Dieser Spalt hat die charakteristische Dimension von  $500\text{ }\mu\text{m}$ . Der gesamte Reaktor hat eine Länge von 250 mm. In der Mitte liegt die Reaktionszone. Der Katalysator wird über eine Beschichtung auf dem magenta eingefärbten Rohr eingebracht. Über die Endkappe am Ausgang kann das magentafarbene Rohr und somit der Katalysator getauscht werden. Direkt gegenüber der katalytischen Zone, außen am blauen Rohr anliegend, sind fünf Thermoelemente positioniert. Diese messen den Temperaturverlauf entlang der katalytischen Zone. Diese hat eine Länge von 50 mm. Thermisch isoliert wird der Reaktor durch eine Aluminiumkeramikschiicht, die zwischen blauen und gelben Rohr eingebracht wurde. Um die Wärme kontrolliert abzugeben, wird der Reaktor über einen Wassermantel gekühlt. Eine weiterführende Beschreibung des Versuchsreaktors befindet sich im experimentellen Teil dieser Arbeit 5.

Das Berechnungsgebiet ist zweidimensional und rotationssymmetrisch. Es besteht aus einem Schnitt durch den Reaktor und beschränkt sich auf den in Abbildung 4.19 dargestellten Bereich. Die Symmetrieachse liegt am linken Rand der Vergrößerung. Der Eingang wurde nicht modelliert. Stattdessen wurde ein hinreichender Abstand (Abschätzung der Einlauflänge in A.1) eingehalten und nur der Bereich abgebildet, in dem die laminare Strömung ausgebildet ist. Die Stoffdaten der einzelnen Domänen des

**Tabelle 4.8:** Geometrische Maße der Berechnungsdomäne des Mikrokanalreaktors.

Länge des Kanals	200 mm
Innenradius Katalysatorträger-Rohr	8 mm
Wandstärke Katalysatorträger-Rohr	1 mm
Breite des Reaktionsspalts	$500\text{ }\mu\text{m}$
Innenradius blaues Rohr	11 mm
Wandstärke blaues Rohr	1,5 mm
Breite der Keramik	20 mm
Innenradius gelbes Rohr	27 mm
Wandstärke gelbes Rohr	1,5 mm
Breite des Kühlmittelkanals	3 mm
Breite der Isolierung	8,5 mm
Länge der Katalysatorschicht	50 mm
Breite der Katalysatorschicht	$20\text{ }\mu\text{m}$ bis $100\text{ }\mu\text{m}$
Länge der Heizpatrone	50 mm

Berechnungsgebietes werden in Tabelle 4.9 aufgeführt. Für die katalytische Beschichtung wurde eine Porosität von 50 % angenommen. Aufgrund der starken Anisothermie mit dem Temperaturmaximum in

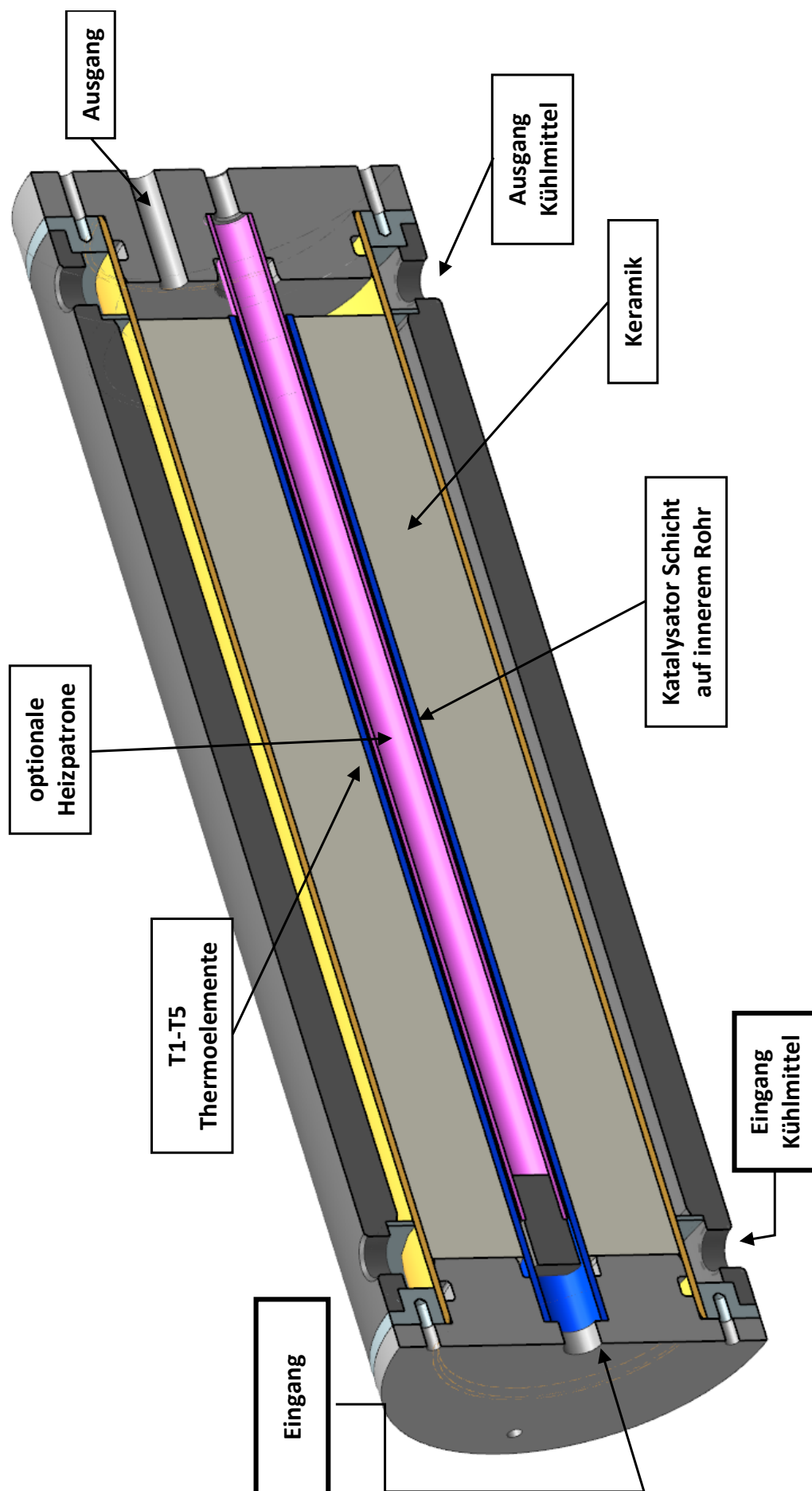
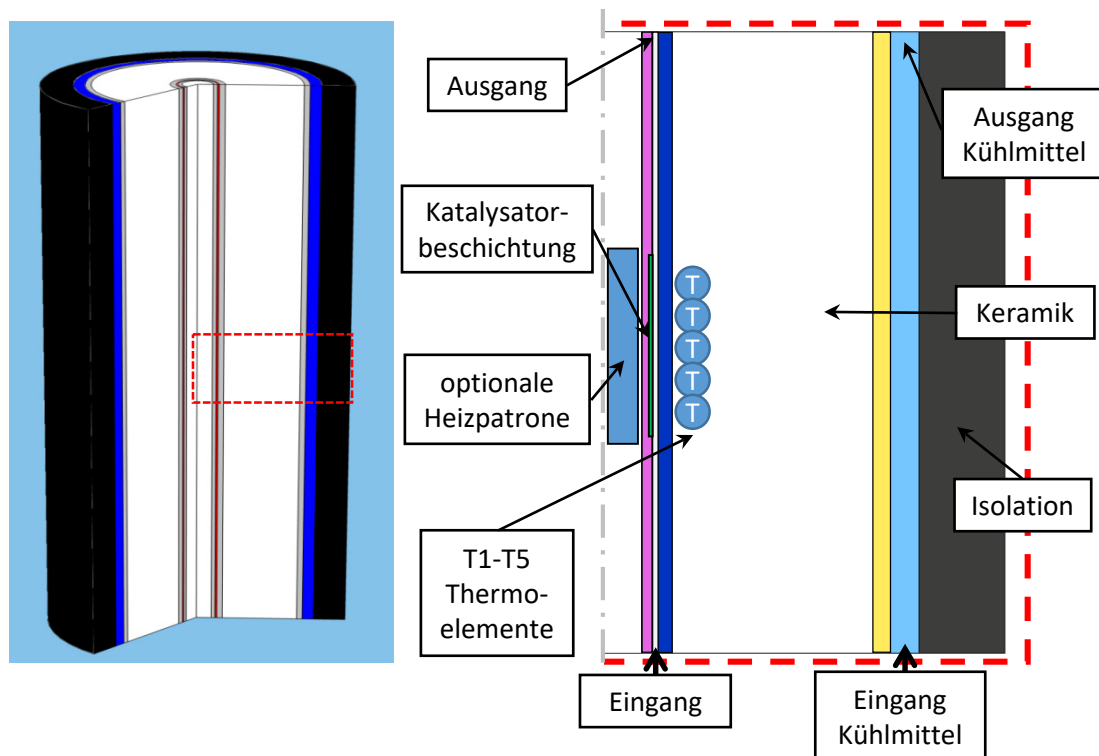


Abbildung 4.18: CAD-Modell des Mikrokanal-Versuchsstandes.



**Abbildung 4.19:** Berechnungsgebiet des Mikrokanal-Modells.

der Mitte des Reaktors wurde die Wärmestrahlung durch den Spalt mit für oxidierten Stahl typischen Emissionskoeffizienten von 0,85 berücksichtigt.

Startwerte für die Berechnungen sind Mischungen aus Methan und Luft bei Raumtemperatur für CaTOx-Untersuchungen, bzw. Wasserdampf und Methan für die Reformierung.

**Tabelle 4.9:** Stoffdaten für den Mikrokanal-Versuchsstand.

Gebiet	Dichte	Wärmeleitfähigkeit	Wärmekapazität	Viskosität
Heizpatrone	$2,8 \text{ g cm}^{-3}$	$25 \text{ W (m K)}^{-1}$	$0,9 \text{ kJ (kg K)}^{-1}$	–
Hohlraum <sup>a</sup>	Ideales Gas <sup>b</sup>	Ideales Gas <sup>b</sup>	Ideales Gas <sup>b</sup>	Ideales Gas <sup>b</sup>
Rohre	$7,8 \text{ g cm}^{-3}$	$25 \text{ W (m K)}^{-1}$	$0,5 \text{ kJ (kg K)}^{-1}$	–
Reaktionsströmung	Ideales Gas <sup>b</sup>	Ideales Gas <sup>b</sup>	Ideales Gas <sup>b</sup>	Ideales Gas <sup>b</sup>
Katalysatorschicht	$2,3 \text{ g cm}^{-3}$	$0,3 \text{ W (m K)}^{-1}$	$1,1 \text{ kJ (kg K)}^{-1}$	–
Keramik	$2,8 \text{ g cm}^{-3}$	$2,2 \text{ W (m K)}^{-1}$	$0,9 \text{ kJ (kg K)}^{-1}$	–
Wasserströmung	$1 \text{ g cm}^{-3} \text{ }^c$	$0,6 \text{ W (m K)}^{-1} \text{ }^c$	$4,2 \text{ kJ (kg K)}^{-1} \text{ }^c$	$1 \text{ mPa s }^c$
Isolierung	$1,2 \text{ g cm}^{-3}$	$0,18 \text{ W (m K)}^{-1}$	$1,5 \text{ kJ (kg K)}^{-1}$	–

<sup>a</sup> über und unter der Heizpatrone. <sup>b</sup> als Modell hinterlegt. <sup>c</sup> als Funktion hinterlegt.

---

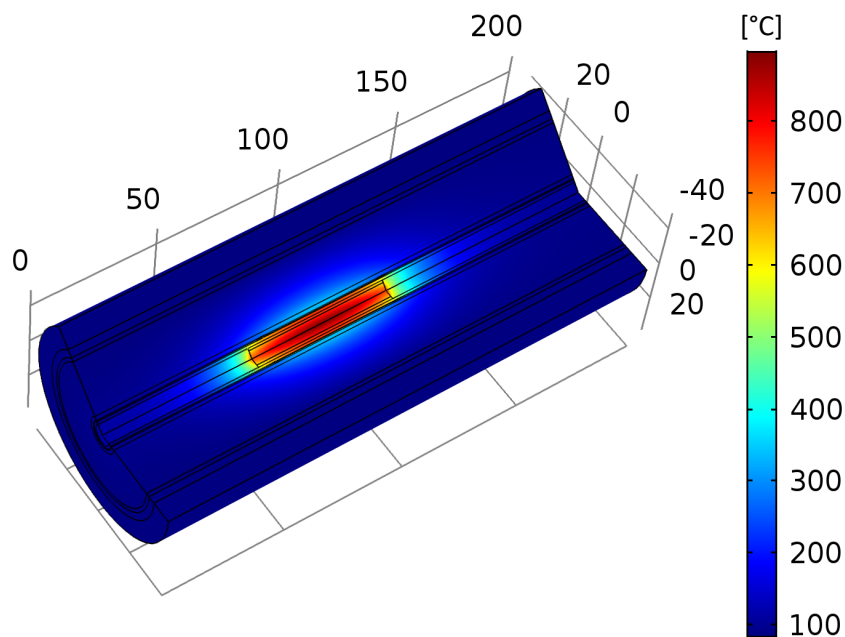
#### 4.4.3 Ergebnisse

---

Im Folgenden werden beispielhaft Ergebnisse der Mikrokanal-Reaktor-Simulation dargestellt. Die Validierung und weitere Untersuchungen folgen im Experimentalteil in Form des Vergleichs von experimentellen Werten mit der Simulation.

Abbildung 4.20 zeigt den Temperaturverlauf im Mikrokanal-Reaktor während des Heizbetriebes. Durch die Heizpatrone erwärmt sich das Innere des Reaktors stark. Das Katalysatorträgerrohr und somit auch der Katalysator erreichen Temperaturen von etwa 650 °C. Die hohe Leistungsdichte der Heizpatrone wird beim radialen Wärmedurchgang durch die nach außen anwachsenden Radien auf immer größere Flächen verteilt, sodass sich die Temperatur nach außen hin stark verringert. Auch entlang der Längsachse dominiert der radiale Wärmetransport. Vor und nach der Heizpatrone gleicht sich die Temperatur schnell der Manteltemperatur an. Entlang des Kanals stellt sich dadurch ein charakteristisches Temperaturprofil mit einem Maximum in der Mitte ein.

Das für den Heizbetrieb typische Profil wird zusammen mit zwei Temperaturverläufen der katalytischen



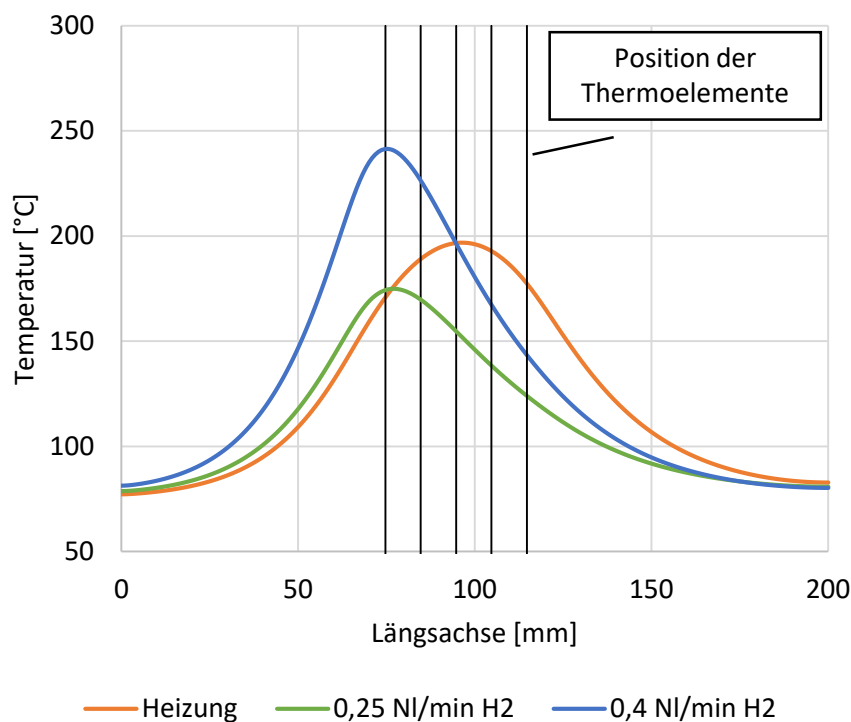
**Abbildung 4.20:** Temperaturfeld des Mikrokanal-Modells im Heizbetrieb.

Oxidation von Wasserstoff in Abbildung 4.21 dargestellt. Der gezeigte Temperaturverlauf entlang der Längsachse liegt allerdings nicht auf der Symmetrieachse, sondern auf dem Radius auf dem sich auch die Thermoelemente befinden (vgl. Abbildung 4.19). Die genaue Position der Thermoelemente ist durch schwarze Linien in der Abbildung skizziert. Während des Heizbetriebes bildet sich entlang der Längsachse ein fast symmetrisches Temperaturprofil aus. Dieses ist als orangene Linie in Abbildung 4.21 dargestellt. Das Thermoelement in der Mitte misst die höchste Temperatur.

## CaTOx

Wird nun statt der Heizpatrone ein Wasserstoff-Luft-Gemisch in den Reaktor geleitet, verändert sich das Temperaturprofil und das Maximum verschiebt sich nach vorne zum Anfang der katalytischen Schicht. Dort herrscht die größte Konzentration an Edukten und folglich auch eine sehr hohe Reaktionsrate mit entsprechender Wärmeproduktion. Bei einer weiteren Erhöhung des Wasserstoffstroms, steigt das Temperaturmaximum an, bleibt aber am gleichen Ort (blaue Linie in Abbildung 4.21). Dies weist darauf hin, dass der Wasserstoff, trotz der höheren Belastung, immer noch vollständig am Anfang der Beschichtung abreagiert. Würde sich der Temperatur-Peak weiter nach hinten ausbreiten und mehrere Thermoelemente überspannen, wäre dies ein Hinweis, dass die maximale Reaktionsrate erreicht wurde und Edukte nun erst weiter hinten am Katalysator abreagieren.

Für den Vergleich mit dem Experiment steht dieser Temperaturverlauf nicht zur Verfügung. Aller-



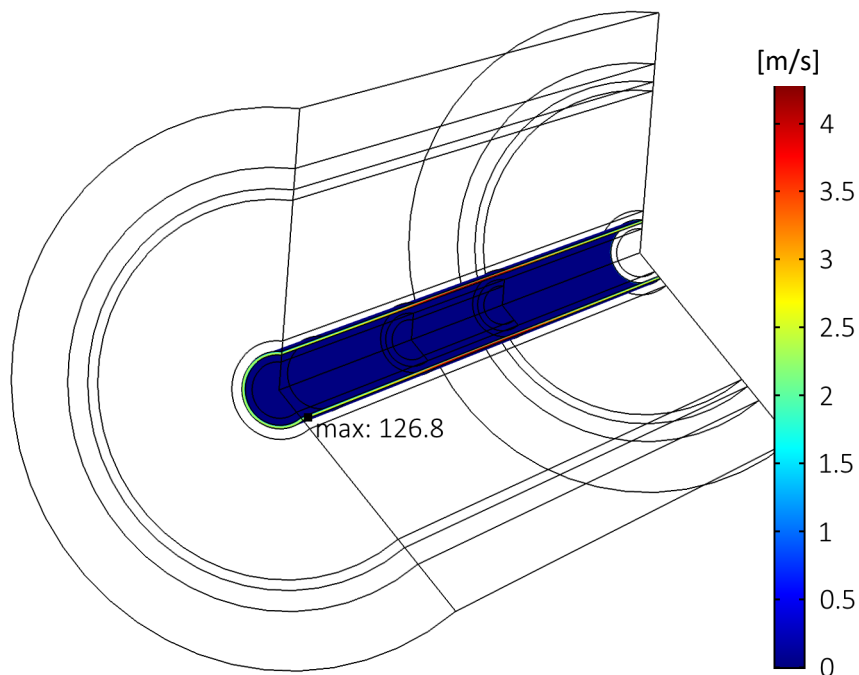
**Abbildung 4.21:** Temperaturverlauf im Mikrokanal-Reaktor entlang der Längsachse im Heizbetrieb und bei der katalytischen Oxidation von Wasserstoff.

dings werden Eintritts- und Austrittstemperatur, sowie die Temperaturen an den fünf Thermoelement-Messstellen ermittelt. Anhand dieser Stützstellen lässt sich der Temperaturverlauf vergleichen.

## Laminare Strömung

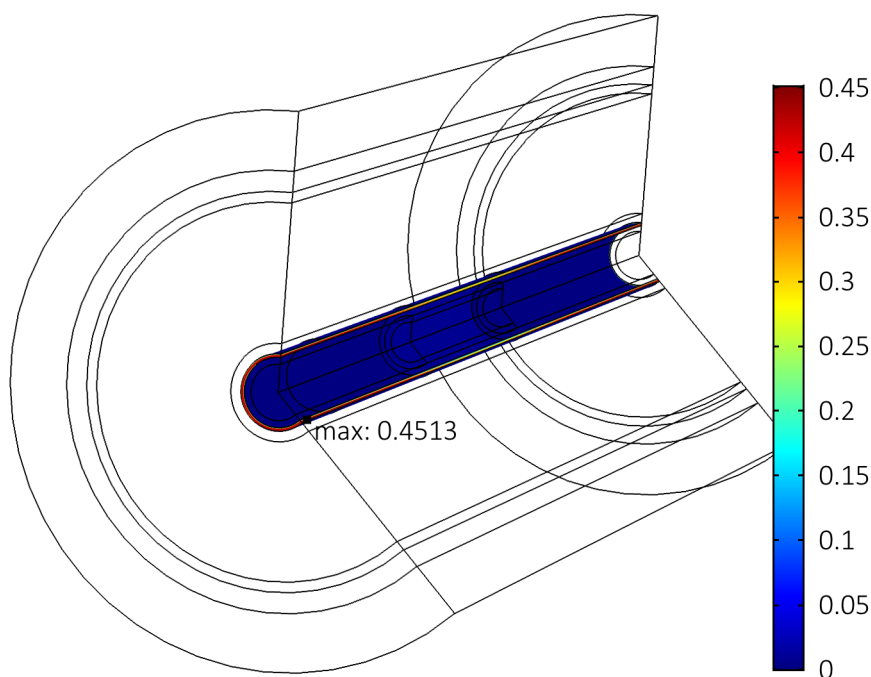
Die Annahme laminaren Strömungsverhaltens wird in Abbildung 4.22 anhand eines Volumenstroms von  $2 \text{ NI min}^{-1}$  überprüft. Die Strömungsgeschwindigkeit im Reaktionsspalt steigt mit der Temperatur an und erreicht entsprechend ein Maximum. Die Abnahme der Dichte und die Zunahme der Viskosität überkompensieren die Zunahme der Geschwindigkeit jedoch, sodass die Reynolds-Zahl am Kanaleintritt ihren Maximalwert von 127 erreicht. Dieser wird als hinreichend klein erachtet, sodass in einem großen Betriebsfeld von laminarer Strömung ausgegangen werden kann.

In Abbildung 4.23 wurde die Graetz-Zahl im Mikrokanal untersucht. Sie vergleicht als dimensionslose



**Abbildung 4.22:** Geschwindigkeitsfeld und maximale Reynolds-Zahl im Mikrokanal-Reaktor bei einem Volumenstrom von  $2 \text{ Nl min}^{-1}$ .

Kennzahl den Einfluss der konvektiven Wärmeübertragung zur Wärmeleitung. Eine niedrige Graetz-Zahl bedeutet, dass die Wärmeübertragung vor allem durch Wärmeleitung im Fluid bestimmt wird und Effekte der Strömungsgeschwindigkeit zweitrangig sind. Der Effekt wird durch die Wärmestrahlung verstärkt; diese ist hier radial gerichtet und strömungsunabhängig.



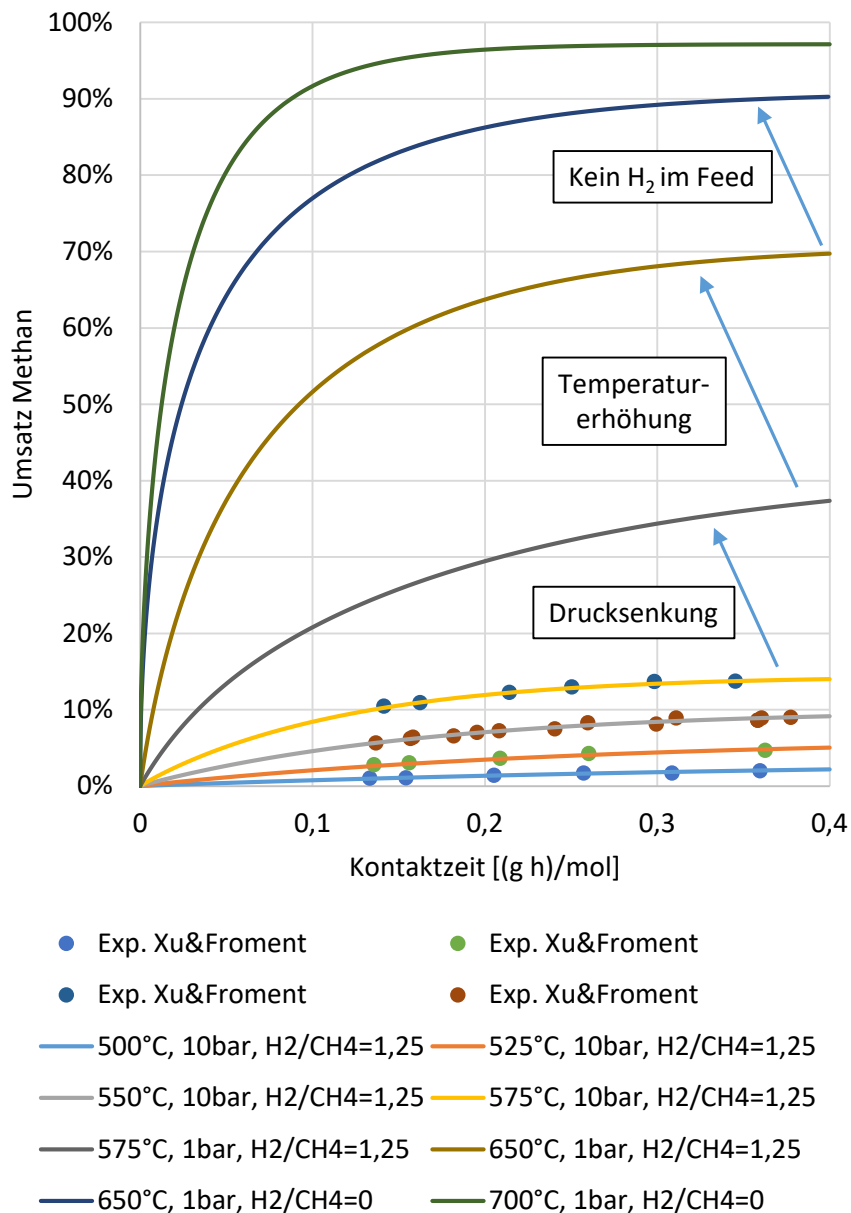
**Abbildung 4.23:** Graetz-Zahl im Mikrokanal-Reaktor bei einem Volumenstrom von  $2 \text{ Nl min}^{-1}$ .

## SMR

**Verifizierung der Xu und Froment-Kinetik:** Das kinetische Modell der Wasserdampfpreformierung ist sehr komplex und es finden sich in der gängigen Literatur unterschiedliche Parameter. Um die Implementierung und den Parametersatz zu überprüfen, wurde ein eindimensionales Modell entsprechend dem Versuchsaufbau von Xu und Froment erstellt. Abbildung 4.24 zeigt den Umsatz von Methan über der Kontaktzeit. Die durch Punkte repräsentierten experimentellen Ergebnisse werden von der entsprechenden Simulation sehr gut getroffen. Da aus diesen experimentellen Daten das kinetische Modell entwickelt wurde, ist dieses Ergebnis nicht überraschend. Die Versuche von Xu und Froment wurden allerdings mit beabsichtigt limitierter Reaktionsgeschwindigkeit durchgeführt. So ist die Temperatur mit  $500^\circ\text{C}$  relativ gering und der Druck mit 10 bar relativ hoch. Zusätzlich wurde dem Reaktorzulauf pro Mol Methan 1,25 Mol Wasserstoff zugesetzt. Da Wasserstoff eines der Reaktionsprodukte ist, reduziert seine Anwesenheit im Zulauf die Reaktionsgeschwindigkeit noch weiter. In Abbildung 4.24 werden, zusätzlich zum Vergleich der Messdaten mit der Simulation, die Betriebsbedingungen schrittweise auf die im Mikro-Reformer vorherrschenden Bedingungen angepasst. Man erkennt, dass die Reaktionsgeschwindigkeit ansteigt, da jeweils bei gleicher Kontaktzeit höhere Umsätze erreicht werden. Ausgehend von etwa 15 % Umsatz bei  $575^\circ\text{C}$  und einer Kontaktzeit von  $0,3 \text{ g h mol}^{-1}$  verdoppelt sich der Methanumsatz durch die Absenkung des Druckes auf etwa 35 %. Durch eine anschließende Temperaturerhöhung um  $75^\circ\text{C}$  auf  $650^\circ\text{C}$  wird bei gleicher Kontaktzeit etwa 70 % Methanumsatz erreicht. Ohne Wasserstoff im Zulauf steigt der Methanumsatz auf fast 90 %.

Aus dieser Berechnung lässt sich abschätzen, dass ein idealer Festbettreaktor, der  $3 \text{ mol h}^{-1}$  Methan umsetzen soll, etwas weniger als 1 g Katalysator benötigt.





**Abbildung 4.24:** Verifizierung der Implementierung der Xu und Froment-Kinetik durch Vergleich von Simulationsergebnissen mit den entsprechenden Messwerten aus [168]. Zusätzlich wird der Einfluss des Systemdrucks, der Temperatur und der Anwesenheit von Wasserstoff im Reaktorzulauf auf den Umsatz dargestellt. Das S/C-Verhältnis liegt konstant bei 3,0.

## 5 Mikrokanal-Versuchsstand

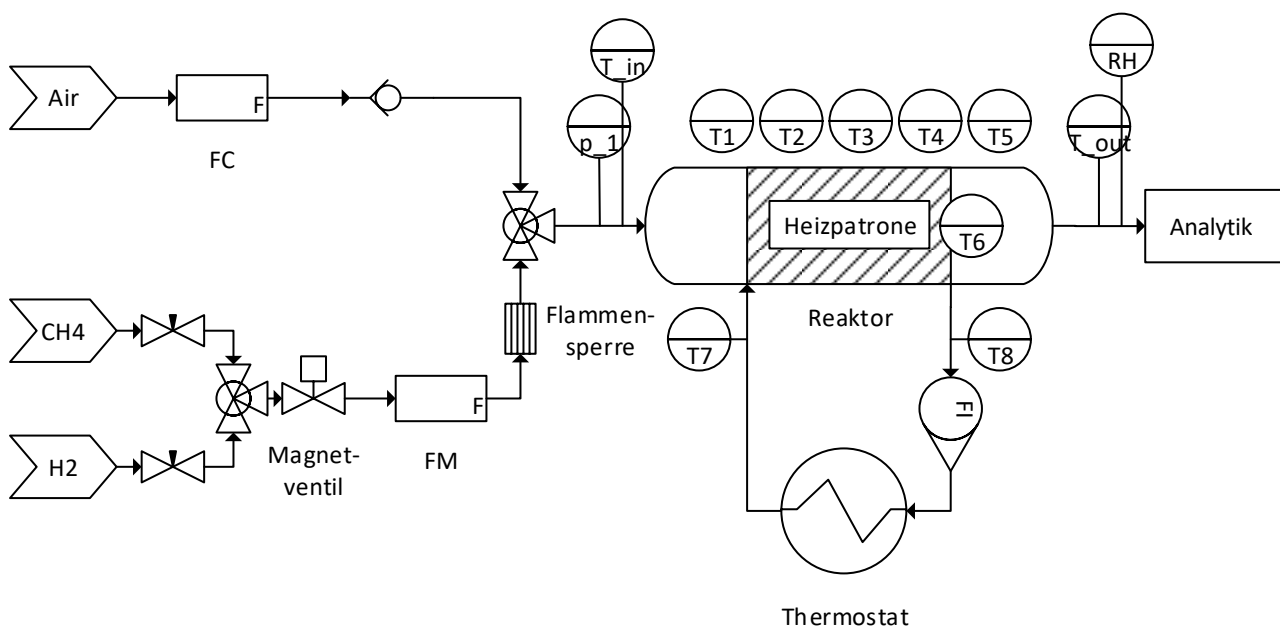
Dieses Kapitel beschreibt den Aufbau und die im Mikrokanal-Versuchsstand durchgeführten Experimente. In Abschnitt 4.4 werden ein dreidimensionales Modell und entsprechende reaktive, strömungsdynamische Simulationen des Mikrokanal-Versuchsstandes vorgestellt.

Bei den Versuchen werden das Temperaturprofil entlang eines mit Katalysator beschichteten Mikrokanals sowie der Umsatz der ablaufenden Reaktionen ermittelt. Es wurden konstruktive Maßnahmen ergriffen, um die Strömung im Mikrokanal nicht zu stören. So wurden die Thermoelemente an der Außenseite des Kanals in einer Keramikisolation platziert. Der Aufbau des Reaktors wird detailliert in Abschnitt 4.4.2 beschrieben.

### 5.1 Aufbau des Versuchsstandes

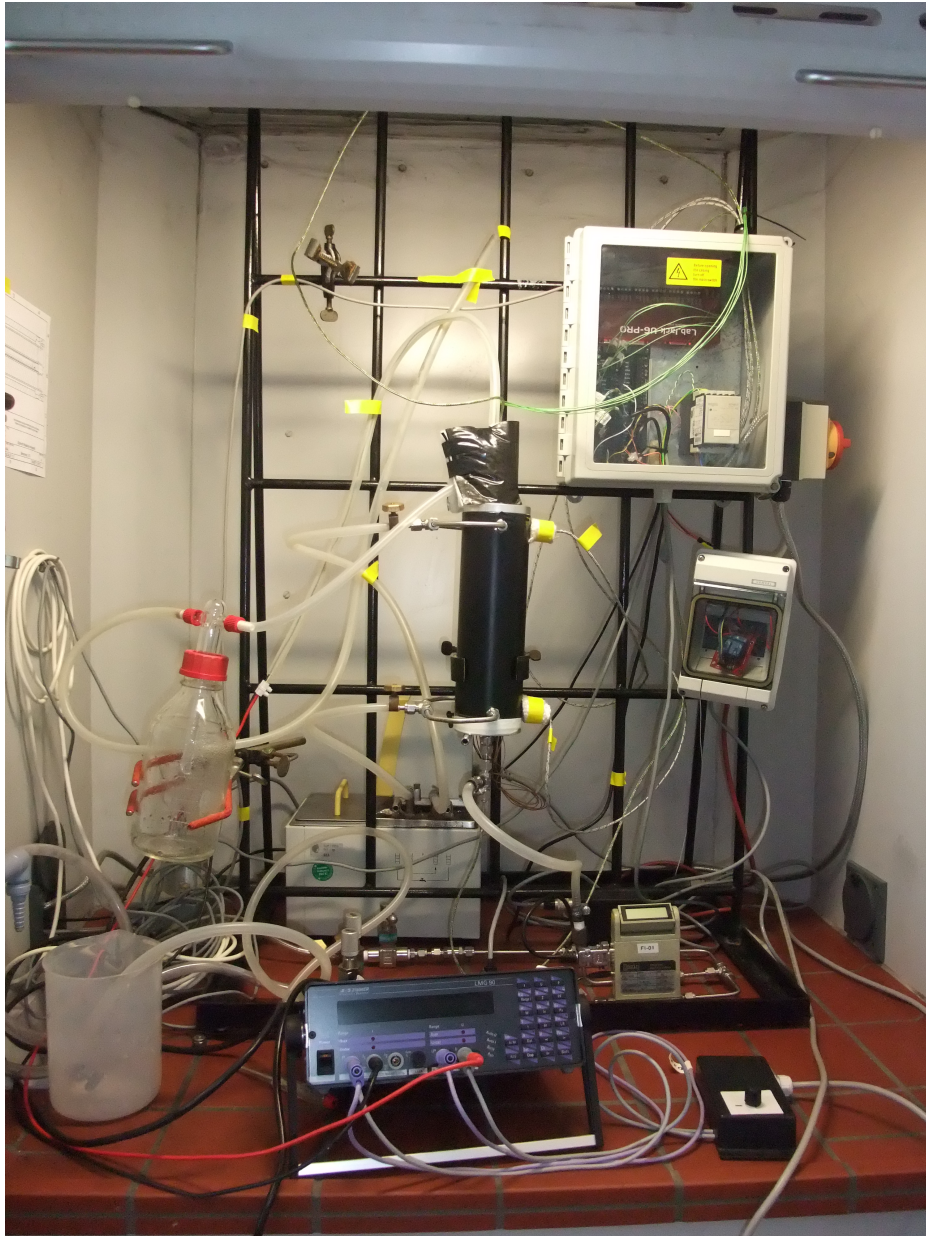
Der Mikrokanal-Versuchsstand besteht aus dem Reaktor, Konditionierungsapparaten und der Messdatenerfassung. Das Fließbild für die Vermessung von Oxidationskatalysatoren ist in Abbildung 5.1 dargestellt. Der Volumenstrom der Brenngase und der Luft kann variiert werden. Die beiden Strömungskanäle sind jeweils mit Rückschlagsicherung und Flammensperre ausgestattet. Der Druck des gemischten Zulaufstroms wird direkt vor dem Reaktor gemessen. Die erste Temperaturmessstelle befindet sich im Inneren des Reaktors und bestimmt die Eintrittstemperatur. Das Gas strömt den Mikrokanal entlang und überströmt dabei die katalytische Beschichtung, wobei fünf Temperatursensoren entlang des Kanals auf einer Länge von 50 mm die Temperaturänderung registrieren. Kurz vor dem Ausgang des Reaktors wird die Austrittstemperatur gemessen. Die Analytik bestimmt die Konzentrationen von Methan, Kohlenstoffmonoxid und -dioxid, Wasserstoff, und Sauerstoff und eignet sich für die Bestimmung des Umsatzes der Oxidations- wie auch der Reformierungsreaktionen.

Für die Vermessung der Wasserdampfreformierung wird eine Befeuchtung des Gasstromes benötigt. Dies



**Abbildung 5.1:** Fließbild des Mikrokanal-Versuchsstandes für Oxidationskatalysatoren.

wird durch einen Nafion-Feuchte-Übertrager realisiert. Um das Auskondensieren von Wasser zu vermeiden, wird der Aufbau durch mehrere elektrische Heizungen auf erhöhter Temperatur gehalten. Ein Notschalter nimmt über ein Relais die elektrischen Begleitheizungen, die Heizpatrone im Inneren, sowie ein Magnetventil vom Netz. Durch das Magnetventil wird somit im Notfall die Brennstoffzufuhr getrennt.



**Abbildung 5.2:** Versuchsaufbau für die Vermessung von Oxidationskatalysatoren.

---

## 5.2 Fertigung des Reaktors

---

In Abbildung 5.2 ist im Vordergrund ein Katalysatorträgerrohr im Reaktordeckel und im Hintergrund der Reaktor selbst zu sehen. Das Rohr und somit auch der Katalysator sind einfach zu wechseln. Die beiden Anschlüsse an der oberen Seite des Reaktors sind für das Kühlmedium. Von Vorne erkennt man

---

**Tabelle 5.1:** Zur Fertigung des Reaktors verwendete Werkstoffe.

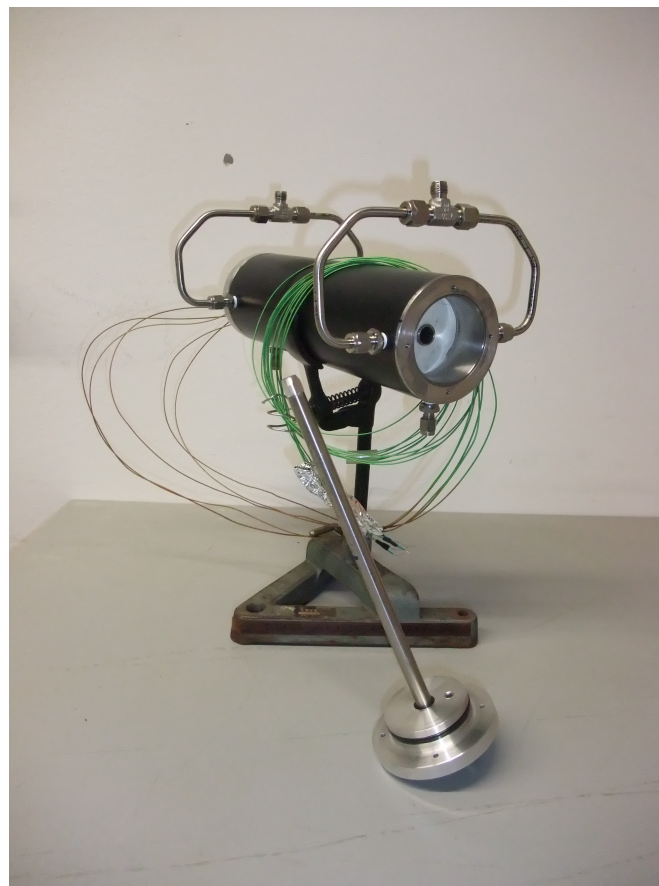
Bauteil	Werkstoff
Katalysatorträgerrohr	1.4841
Alle anderen Rohre	1.4301
Keramik	Rescor 780 <sup>a</sup>
Kunststoffmantel	POM <sup>b</sup>
O-Ringe	Viton <sup>®</sup>

<sup>a</sup> Aluminiumoxid-Basis.

<sup>b</sup> Polyoxymethylen.

im Inneren des Reaktors die keramische Isolierung, sowie das Führungsrohr, in welches das Katalysatorträgerrohr gesteckt wird. Auf die Außenseite des Führungsrohres und somit in der Keramik wurden die Thermoelemente aufgelötet. Die Leitungen der Thermoelemente haben eine grüne Isolierung und sind auf dem Bild um den Reaktor gewickelt.

Die Materialien aus denen der Reaktor gefertigt wurde, sind in Tabelle 5.1 aufgeführt.



**Abbildung 5.3:** Reaktor mit Mikrokanal und austauschbarem Katalysatorträgerrohr.

### 5.3 Messdatenerfassung & Konditionierung

Die Zentrale der Messdatenerfassung ist ein LabJack® U6-PRO<sup>44</sup>. Das System hat 14 analoge Eingänge und durch einen 24-bit Analog-Digital-Wandler eine Auflösung von 1  $\mu$ V. Zusätzlich können über 20 digitale I/O Ports Geräte wie Massendurchfluss-Controller oder Relais angeschlossen werden. Zur Erstellung der Software wurde die Umgebung Profilab-Expert 4.0 von Abacom<sup>45</sup> verwendet. Einen Screenshot der Betriebssoftware für die Vermessung von Reformierungskatalysatoren zeigt Abbildung 5.4.

Die Volumenströme von Stickstoff und Methan wurden über MFCs der Firma Bronkhorst und PKP Prozessmesstechnik eingestellt. Insgesamt wurden elf Temperaturen gemessen, wobei dies über Thermoelemente vom Typ K erfolgte. Zur Bestimmung der Referenztemperatur wurde ein LM35 von Texas Instruments verwendet. Der Druck wurde über eine Druckmessdose von Wika ermittelt. Die Analytik verfügt über ein eigenes Konditionierungssystem sowie der Sensoreinheit mit einem NDIR-Sensor für Infrarot-aktive Komponenten in Kombination mit einem paramagnetischen Sensor für Sauerstoff und einem Leitfähigkeitsdetektor für Wasserstoff. Hersteller ist die Firma ETG Risore e Tecnologia, Italien<sup>46</sup>.

Als Wärmequelle im Inneren des Reaktors wurde eine Heizpatrone verwendet, deren Leistungsaufnahme überwacht oder direkt über ein HAMEG® HMP 4030 Netzteil geregelt wurde. Die Temperierung des Mantels, sowie des Befeuchters erfolgte jeweils über ein Lauda ECOLINE E 100 Thermostat. Zur Befeuchtung wurde ein Perma Pure NAFION® Feuchteübertrager FC125 von ansysco eingesetzt.

**Tabelle 5.2:** Geräteliste des Versuchsstandes.

System/Sensor	Modell	Hersteller
Datenerfassung	U6-PRO	LabJack®
Thermoelemente	Typ K	Omega, Sensorshop24
Referenztemperatur	LM35	Texas Instruments
Feuchtemesser	HMP 388	Vaisala
Massendurchflussregler	F-201-C	Bronkhorst
Massendurchflussregler	F-201-C	Bronkhorst
Massendurchflussregler		PKP Prozessmesstechnik
Netzteil	HMP4030	Hamag
Netzteil	DPS-2010-PFC	Voltcraft
Multimeter		
Thermostat	ECOLINE E100	Lauda
Analytik	Synthesis Gas Analyzer	ETG Risore e Tecnologia

<sup>44</sup> <https://labjack.com/products/u6>

<sup>45</sup> <https://www.electronic-software-shop.com/elektronik-software/profilab-expert-40.html?language=de>

<sup>46</sup> <http://www.etgrisorse.com/en/Products/etg-mca-100-syn-p-2/>



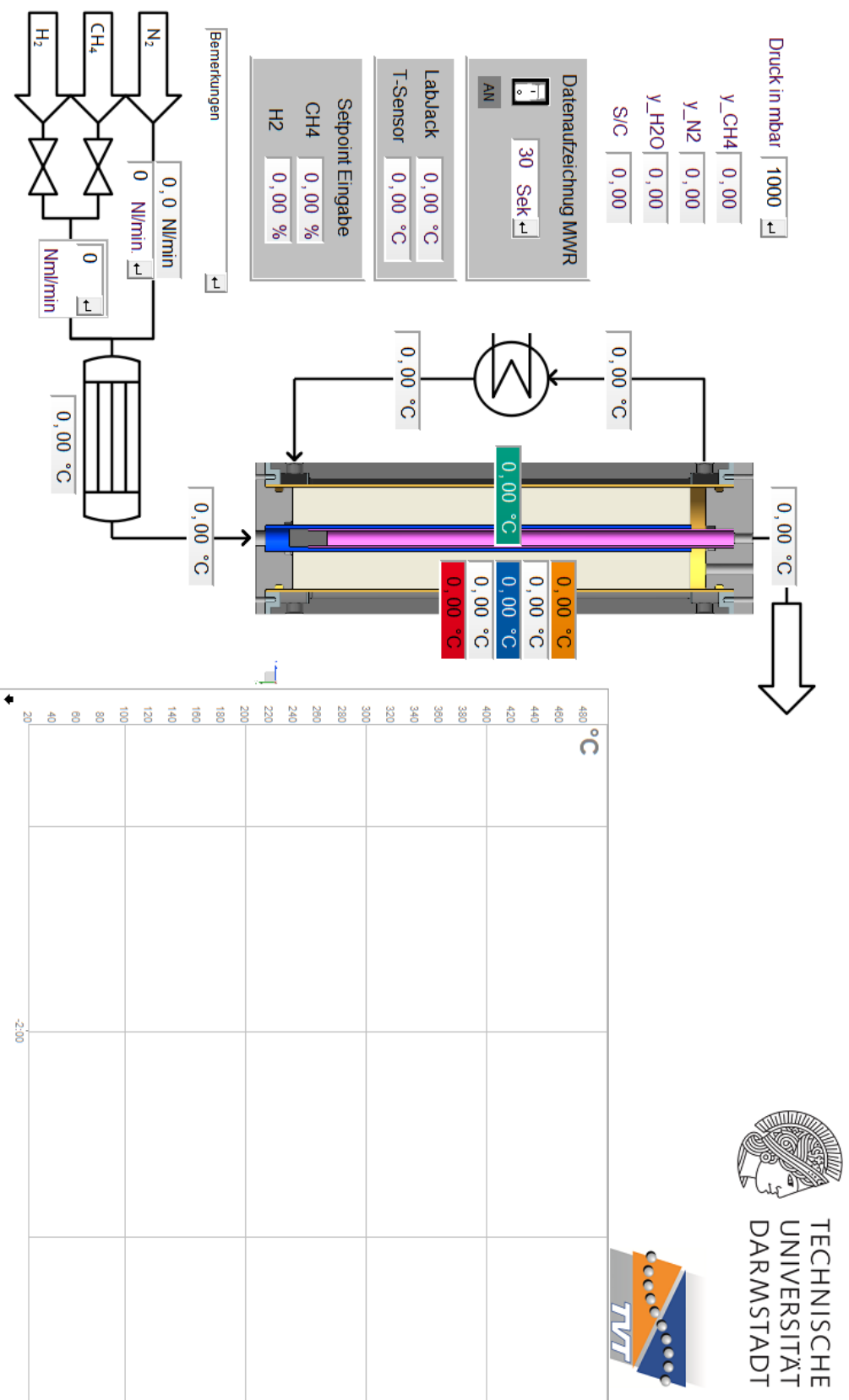
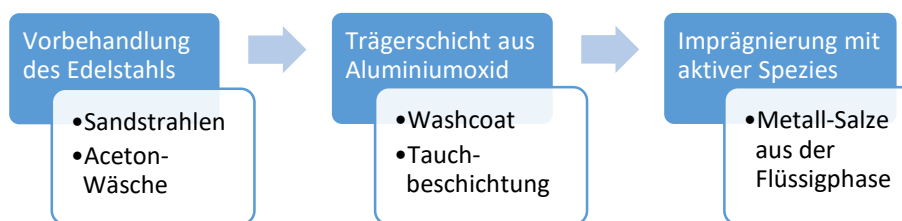


Abbildung 5.4: Screenshot der Messdatenerfassungssoftware.

## 5.4 Katalysatorsynthese

Die in dieser Arbeit synthetisierten Katalysatoren bestehen aus einer dünnen, auf Edelstahl aufgetragenen Aluminiumoxid-Trägerschicht sowie unterschiedlichen aktiven Komponenten. Für die Synthese wurden in der Literatur bekannte Routen gewählt. Dabei behandeln mehrere Review-Artikel die Beschichtung von geträgerten Metallkatalysatoren [367–370]. Meille beschreibt das typische Vorgehen in drei Schritten [368]; diese sind in Abbildung 5.5 skizziert. Zunächst muss das Konstruktionsmaterial des Reaktors, meist Edelstahl, vorbehandelt werden, um die Haftung der Trägerschicht zu verbessern. Diese wird im zweiten Schritt aufgetragen und schlussendlich wird der Reaktor durch das Einbringen einer katalytisch aktiven Komponente in die Trägerschicht aktiviert.

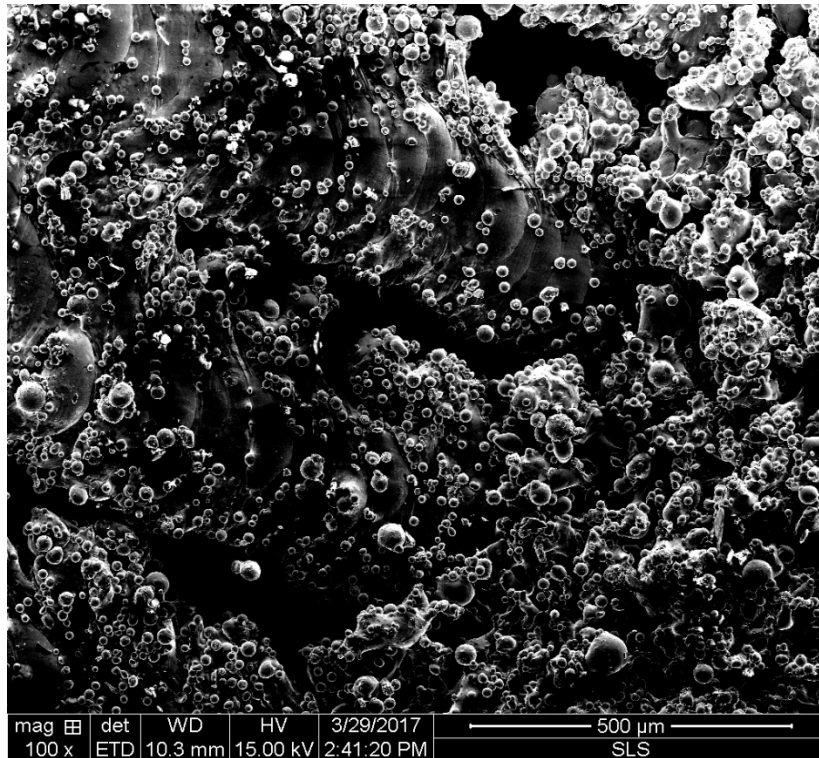


**Abbildung 5.5:** Prinzipieller Ablauf der Katalysatorsynthese.

### Vorbehandlung

Für die Vorbehandlung wurden die Katalysatorträgerrohre verschiedenen Maßnahmen, wie Ätzen, Sandstrahlen und thermischer Oxidation unterzogen. Im Anschluss wurde die Haftung der Aluminiumoxid-Trägerschicht untersucht. Dabei konnte durch die Kombination aus Sandstrahlen mit anschließender Wäsche in Aceton und kochendem Wasser eine gute Haftung erreicht werden.

Ein überragend gutes Ergebnis ohne weitere Vorbehandlung zeigte sich bei Proben, die durch selektives Laserschmelzen hergestellt wurden. Dieses Fertigungsverfahren eignet sich aus Kosten- und Zeitgründen nicht für einfache Rohre, wie sie im Prüfstand als Träger eingesetzt werden. Allerdings soll der Mikroreaktor schließlich auf diese Weise gefertigt werden und die Tatsache, dass eine hervorragende Haftung ohne Vorbehandlung gegeben ist, erleichtert die Aktivierung des Mikroreaktors signifikant. Der Grund für die gute Haftung ist die Oberflächenstruktur der SLM-Bauteile. In Abbildung 5.6 ist eine Rasterelektronen-Mikroskop-Aufnahme dargestellt. Die raue und sehr unebene Struktur der Oberfläche wird ersichtlich. Die Eigenschaften dieser Oberfläche sind über Parameter des Herstellungsverfahrens einstellbar. So wurde die Oberfläche aus Abbildung 5.6 bewusst mit „niedriger“ Qualität gedruckt. Durch örtliches Aufräumen der Oberfläche lässt sich die Haftung der Trägerschicht optimieren.



**Abbildung 5.6:** REM-Aufnahme der Oberfläche einer durch SLM gefertigten Geometrieprobe.

### Aluminiumoxid-Trägerschicht

Die Katalysator-Trägerschicht wird als Suspension mittels Tauchbeschichten aufgebracht. Durch eine anschließende thermische Behandlung wird die Suspension in eine feste poröse Aluminiumoxid-Schicht gewandelt. In den am Institut durchgeführten Arbeiten von Gschwind [371], Bohn [372] und Depp [373] wurden verschiedene Ansätze für die Synthese der Aluminiumoxid-Trägerschicht untersucht. Als Grundlage der Untersuchung dienten publizierte Artikel im Kontext mikrostrukturierter Katalysatoren [357, 374–380]. Von diesen wurde der Ansatz nach Germani u. a. [381] auf Grund der hohen Beladung und der relativ einfachen und schnellen Synthese [373] ausgewählt. Die Suspension besteht entsprechend Tabelle 5.3 aus Aluminiumoxid, Wasser, Essigsäure und einem Bindemittel. Über die Zusammensetzung kann die Viskosität der Suspension eingestellt werden, wobei zusätzlich Alterungseffekte auftreten können [382, 383]. Über die Viskosität und die Geschwindigkeit, mit der bei der Tauchbeschichtung die Probe aus der Suspension gezogen wird, kann die Dicke der Trägerschicht variiert werden.

Die Morphologie der Aluminiumoxid-Trägerschicht wurde mittels Rasterelektronen-Mikroskopie und Quecksilberporosimetrie untersucht.

**Tabelle 5.3:** Rezeptur für die Aluminiumoxid-Trägerschicht nach Germani u. a. [381].

	Substanz	Anteil	Bemerkung
1	Wasser	78,7 wt. %	Raumtemperatur, konstant gerührt.
2	Tylose	0,7 wt. %	Langsam lösen.
3	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19,9 wt. %	Suspension wird sehr viskos.
4	Essigsäure	0,8 wt. %	Viskosität verringert sich wieder stark.



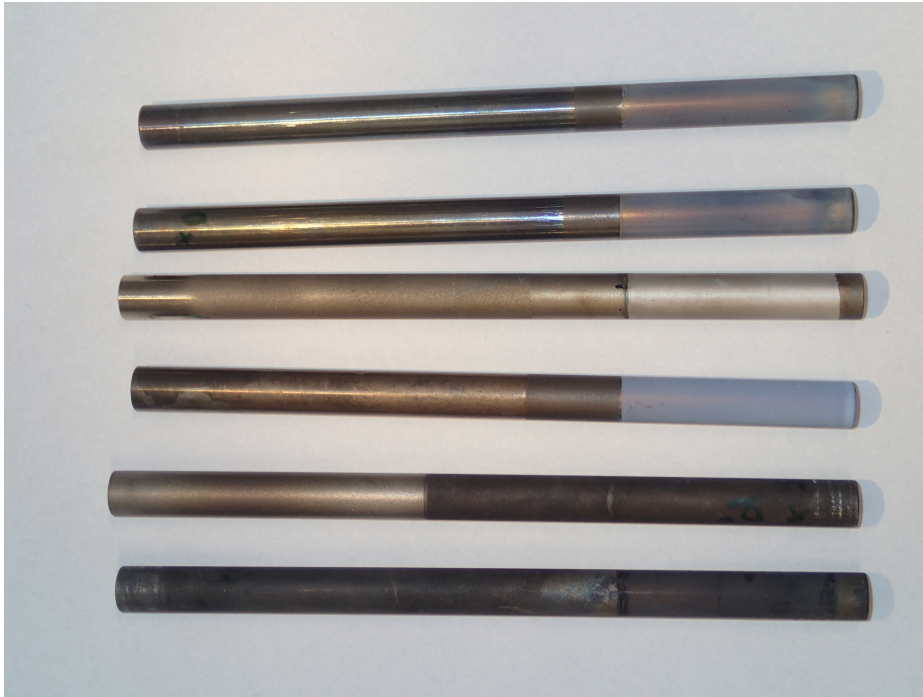


**Abbildung 5.7:** Katalysatorträgerschicht auf Probenröhrchen mit gelber Schutzschicht. Die Schutzschicht wurde vorher aufgetragen, um nur den mittleren Bereich des Probenröhrchens mit Katalysatorträger zu beschichten.

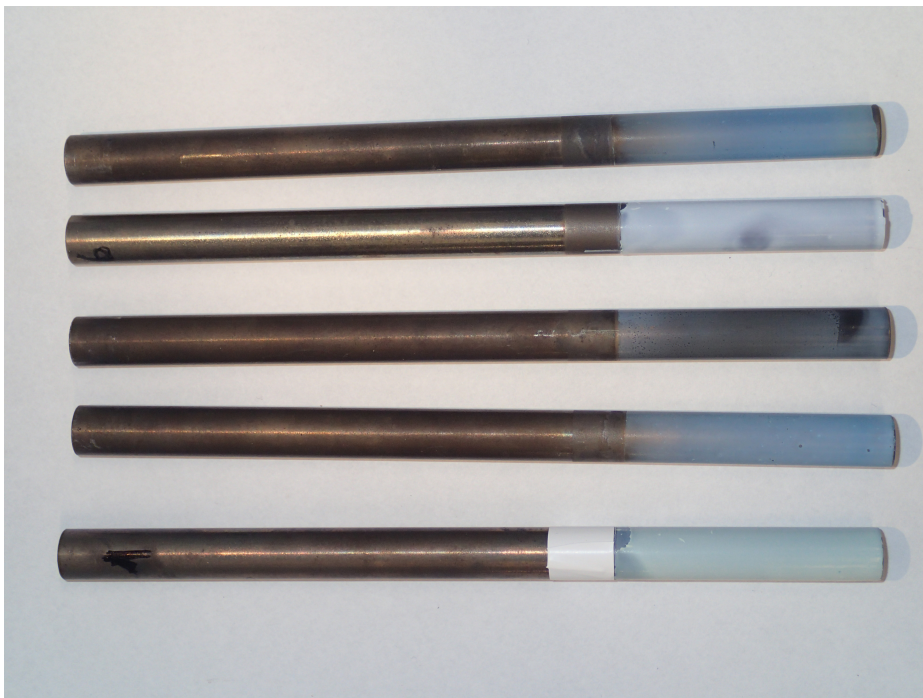
### Imprägnierung

Die katalytisch aktiven Komponenten wurden nach dem Kalzinieren durch „Wet Impregnation“ eingebracht. Dabei wird die Probe samt Trägerschicht in eine Lösung mit Katalysator-precursern getaucht. Es kommt zur Einlagerung der Precursor in die Trägerschicht. Während einer weiteren thermischen Behandlung zersetzen sich die Precursor und der Katalysator liegt dann elementar oder als Oxid vor. Für die Oxidationsreaktionen wurden Platin und Palladium von Bohn untersucht. Dabei wurden Katalysatoren mit Beladungen von bis zu 4 wt. % der Edelmetalle synthetisiert und 15 Varianten davon im Mikroreaktor-Versuchsstand vermessen [372].

Die Reformierung wurde an Nickel, Nickel-Edelmetall-Mischungen und Nickel-Magnesium getestet [373]. Dabei wurden Metallbeladungen von 15 wt. % Nickel und mehreren einstelligen Gewichtsprozenten der Edelmetalle erreicht. Die bei der Synthese verwendeten Substanzen sind in Tabelle A.1 aufgelistet.



**Abbildung 5.8:** Katalysatorträgerrohre beschichtet mit unterschiedlichen Oxidationskatalysatoren.



**Abbildung 5.9:** Katalysatorträgerrohre beschichtet mit unterschiedlichen Reformierungskatalysatoren.

## 5.5 Ergebnisse

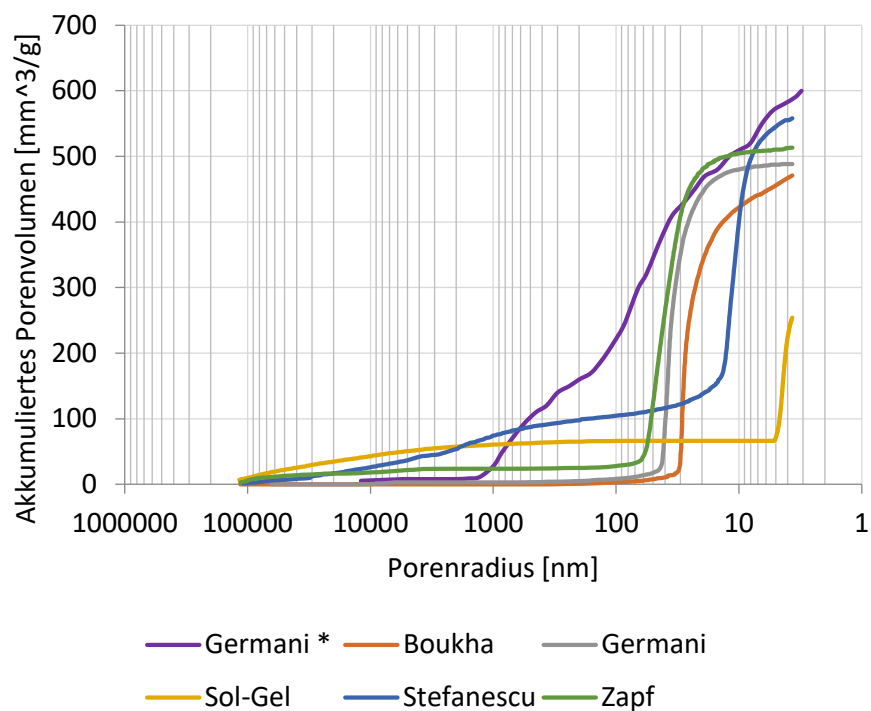
### 5.5.1 Aluminiumoxid-Trägerschicht

Die Aluminiumoxid-Trägerschicht wurde in Zusammenarbeit mit dem Institut Papierfabrikation und Mechanische Verfahrenstechnik und dem Eduard-Zintl-Institut für Anorganische und Physikalische Chemie der TU Darmstadt mittels der Quecksilberporosimetrie charakterisiert. In Tabelle 5.4 werden die Porosität und die mittleren Porenradien von Aluminiumoxid-Trägerschichten aufgeführt. Die Porosität der Proben liegt jeweils im erwarteten Bereich. Allerdings sind die mittleren Porenradien kleiner als erwartet. In Abbildung 5.10 werden die akkumulierten Porenvolumina über den Porenradien dargestellt. Zum

**Tabelle 5.4:** Porosität mit mittlerer Porenradius der Aluminiumoxid-Trägerschicht.

Bezeichnung	Porosität	mittlerer Porenradius
Boukha	65 %	18 nm
Zapf	47 %	30 nm
Sol-Gel	37 %	6 nm
Stefanescu	73 %	13 nm
Germani	56 %	34 nm

Vergleich zu den von Depp hergestellten Proben werden auch Daten von Germani [381] gezeigt.



**Abbildung 5.10:** Porenvolumen der Aluminiumoxid-Trägerschichten über dem Porenradius. „Germani \*“ aus [381], die übrigen Daten aus [373].

---

### 5.5.2 Validierung des Mikrokanal-Reaktors im Heizbetrieb

---

Zur Validierung wurden Versuchsdaten ermittelt, bei denen die Wärmetönung einer chemischen Reaktion durch eine Heizpatrone mit kontrollierter Leistung simuliert wurde. Bei konstantem Stickstoffstrom von  $0,5 \text{ Nl min}^{-1}$  wurde die Heizleistung schrittweise<sup>47</sup> erhöht. Die Temperaturen an den fünf Thermoelementen sowie die Temperatur eines zusätzlichen Thermoelements sind in Abbildung 5.11 als Punkte dargestellt. Das zusätzliche Thermoelement *T Heiz* wurde von oben mittig in den Reaktor eingeführt und in direkter Nähe der Heizpatrone platziert.

Die Ergebnisse der Simulation sind als durchgehende Linien repräsentiert. Sie zeigen eine gute Übereinstimmung mit den Messwerten.

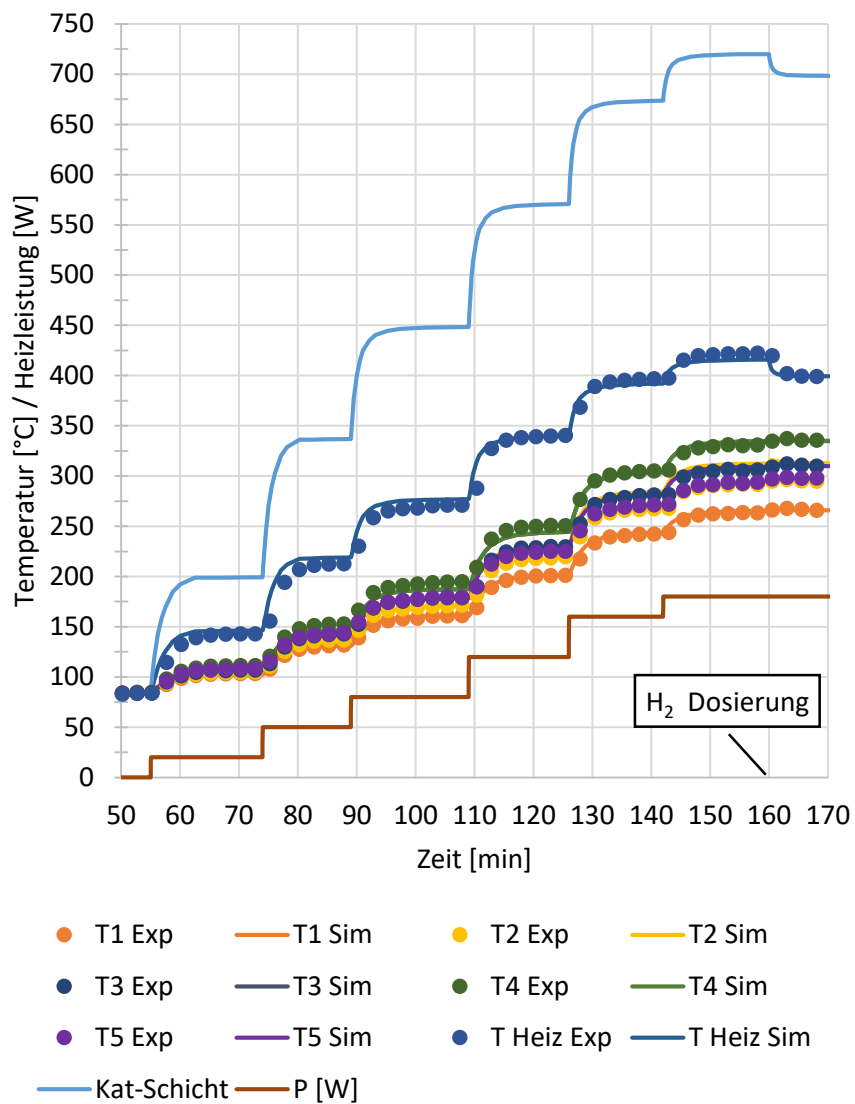
Dieses Ergebnis ist bei detaillierter Analyse wenig überraschend. Aufgrund der sehr geringen Graetz-Zahl von kleiner 0,2 (vgl. Abschnitt 4.4.3) wird das System durch Wärmeleitungseffekte dominiert. Die Aufgabe reduziert sich also auf die Lösung eines Wärmeleitungsproblems mit konstanter Wandtemperatur (Kühlmantel) und konstantem Wärmestrom (Heizpatrone). Eine gute Übereinstimmung des Modells mit den Messwerten ist plausibel.

Mit der Annahme, dass Temperaturfeld korrekt bestimmt zu haben, lassen sich nun im Modell Temperaturen ermitteln, die im Experiment nicht messbar sind. Vor allem geht es hierbei um die Temperatur der katalytischen Beschichtung. Diese ist in Abbildung 5.11 als zusätzliche Linie *Kat-Schicht* aufgetragen. Bei einer Heizleistung von 180 W lassen sich beispielsweise Temperaturen von über 700 °C erreichen.

Am Ende des Versuchslaufs, bei Minute 160, wurde zusätzlich ein geringer Wasserstoffstrom eingeleitet. Der Wasserstoff wurde nicht umgesetzt, da sich kein Katalysator auf dem Trägerrohr befand. Dennoch zeigen Simulation und Experiment eine Systemantwort; die Temperatur der fünf Thermoelemente steigt leicht, wohingegen die Temperatur an der Heizpatrone abnimmt. Auch die berechnete Temperatur der katalytischen Schicht wird geringer. Der Grund für dieses Verhalten ist die sieben Mal bessere Wärmeleitfähigkeit von Wasserstoff. Hierdurch wird der Wärmeleitwiderstand des Reaktionsspalts reduziert. Durch die verbesserte Leitung sinken die Temperaturen auf der einen und steigen auf der anderen Seite an. Auch der Einfluss der konzentrationsabhängigen Wärmeleitung wird von der Simulation korrekt wiedergegeben.

---

<sup>47</sup> 20 W, 50 W, 80 W, 120 W, 160 W, 180 W

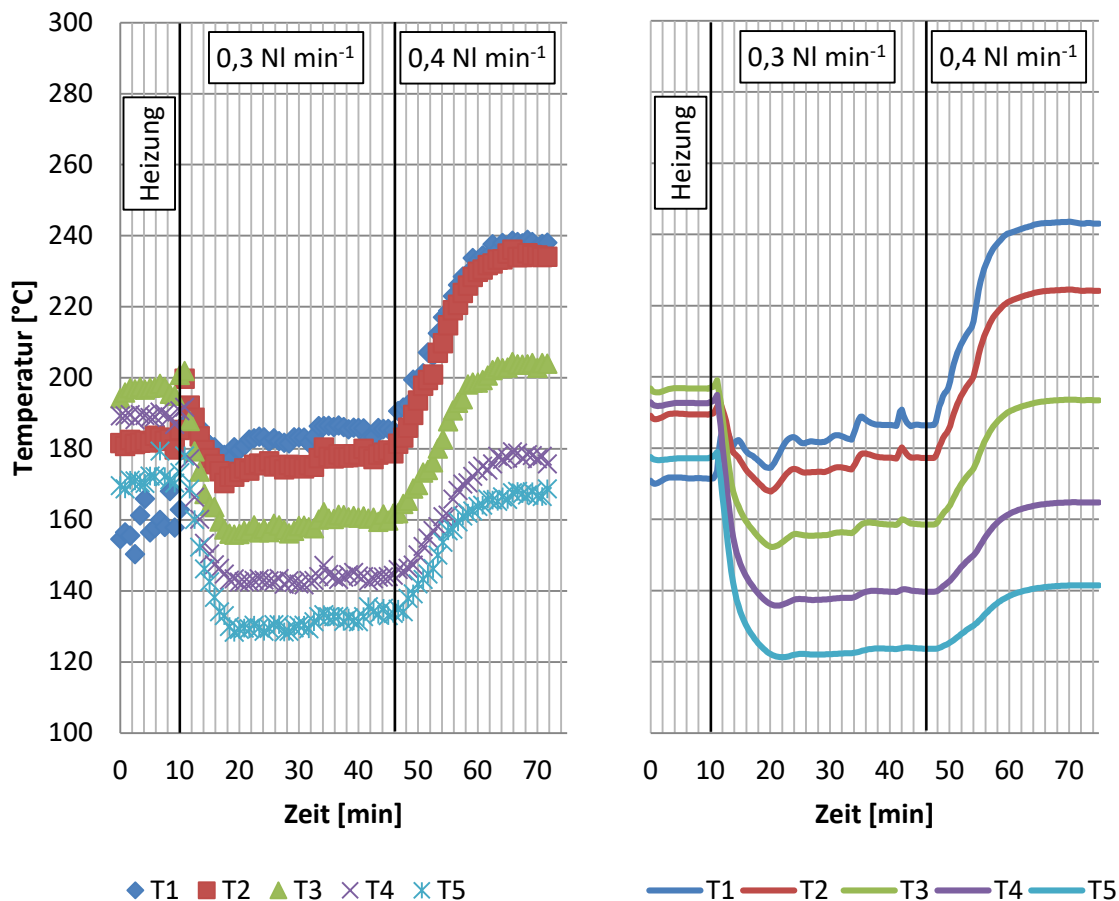


**Abbildung 5.11:** Validierung des Modells des Mikrokanal-Reaktors durch Variation der Heizleistung und Vergleich mit experimentellen Daten. In Minute 160 wird Wasserstoff hinzudosiert.

### 5.5.3 Katalytische Oxidation von Wasserstoff

Die Vermessung der katalytischen Oxidation von Wasserstoff verlief erfolgreich. Viele Katalysatoren zeigten schon bei Raumtemperatur genügend Aktivität um die Reaktion zu starten. Spätestens zwischen 25 bis 50 °C zündete bei allen untersuchten Katalysatoren die Wasserstoffoxidation und es wurde direkt Vollumsatz beobachtet. Bei den Experimenten konnten hohe Reaktionsraten erreicht werden.

Abbildung 5.12 zeigt einen dynamischen Versuch, bei dem der Reaktor zunächst mittels Heizpatrone und



**Abbildung 5.12:** Katalytische Oxidation von Wasserstoff im Mikrokanal. Nach dem Aufheizen wird in Minute 10 die Heizpatrone ausgeschaltet und ein Wasserstoff-Luft-Strom eingeleitet. Dieser wird im weiteren Versuchsverlauf auf 400 Nml min<sup>-1</sup> erhöht.

im Anschluss durch die Oxidation von Wasserstoff beheizt wurde. Zunächst wurde die Oxidation von Wasserstoff bei 300 Nml min<sup>-1</sup> und im Anschluss bei 400 Nml min<sup>-1</sup> in 1,5 Nl min<sup>-1</sup> Luft untersucht. Dies entspricht einer Luftzahl von 2,1 bzw. 1,6. In beiden Fällen fand Vollumsatz statt. In Abbildung 5.12 werden die Versuchsergebnisse auf der linken Seite und die entsprechenden Simulationsergebnisse rechts dargestellt. Während des Heizbetriebs misst das erste Thermoelement *T1* die niedrigste Temperatur. Das Thermoelement in der Mitte, *T3*, misst die höchste Temperatur. Sobald die Heizpatrone deaktiviert wird und die Heizleistung der Reaktion das Temperaturprofil bestimmt, steigt die Temperatur an *T1* auf den höchsten Wert und *T3* reiht sich in der Mitte ein. Dieser Wechsel, hervorgerufen durch die Position des Temperaturmaximums, wird auch in der Simulation korrekt wiedergegeben. Wird der Wasserstoffstrom



---

weiter erhöht, so bilden sich Unterschiede zwischen dem Experiment und der Simulation aus. Im Experiment nähert sich die Temperatur von  $T1$  der von  $T2$  an. Dies deutet darauf hin, dass sich das Maximum der Temperatur von  $T1$  weiter nach hinten verschiebt und nun zwischen den beiden ersten Thermoelementen liegt. In der Simulation ist dieses Verhalten nicht zu beobachten. Der Wasserstoff reagiert noch komplett in der Nähe von  $T1$  ab, so dass an dem Ort weiterhin die höchste Temperatur zu beobachten ist.

In diesem Fall erzeugt die implementierte Kinetik eine höhere Reaktionsrate als die im Experiment gemessene. Der Unterschied ist aber relativ gering. Mit gemessenen Werten von etwa  $30$  bis  $40 \text{ mol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$  bei  $550^\circ\text{C}$  liegen sie in einem guten Bereich. Für die Anwendung im Mikro-Reformer, bei dem etwa  $1,3 \text{ mol h}^{-1}$  Wasserstoff bei  $650^\circ\text{C}$  oxidiert werden, ist der Umsatz hinreichend hoch.

---

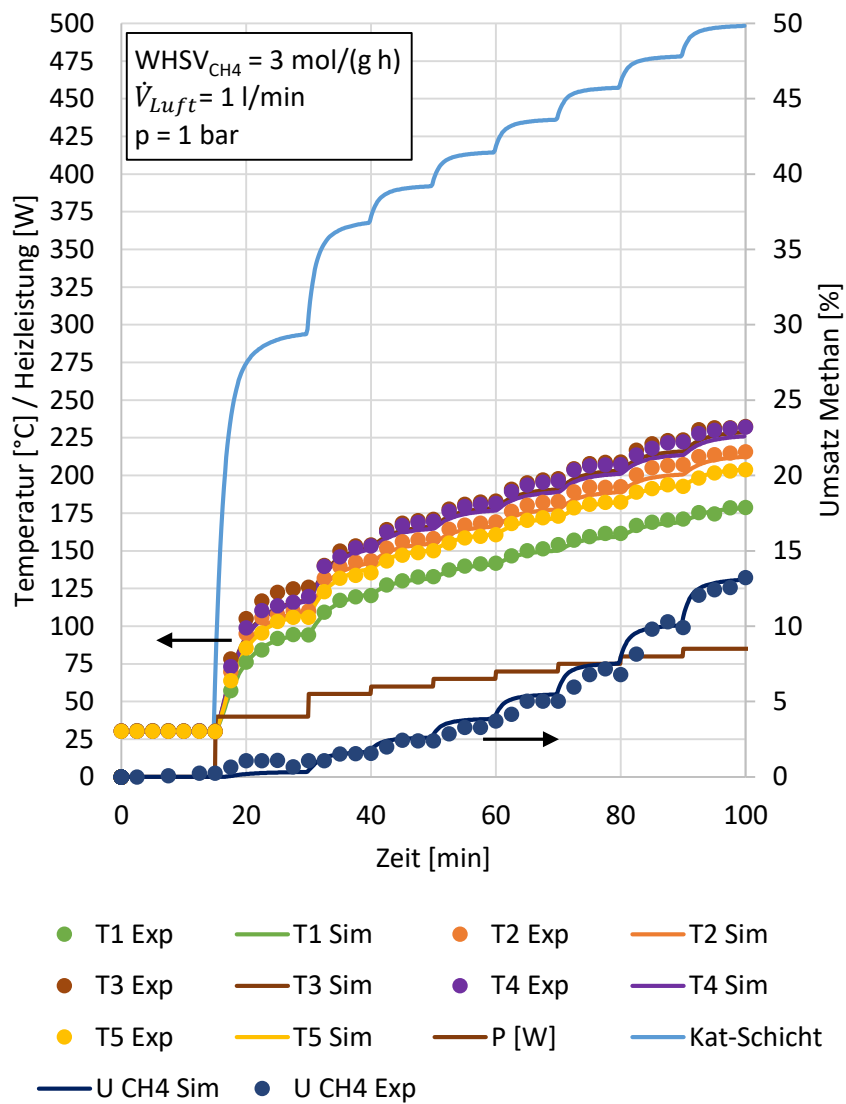
#### 5.5.4 Katalytische Oxidation von Methan

---

Auch bei der Oxidation von Methan zeigte das Experiment deutlich geringere Umsätze als erwartet. In Abbildung 5.13 werden Versuchsergebnisse, sowie Simulationsergebnisse verglichen. Bei dem Experiment wurde ein konstanter Methan-Luft-Volumenstrom durch den Reaktor geleitet und dabei schrittweise die Reaktionstemperatur erhöht. Mit der Temperaturerhöhung wurde ein Anstieg des Methanumsatzes beobachtet. Punkte im Diagramm 5.13 sind Messwerte und Linien Simulationsergebnisse. Auch hier liegt in Bezug auf das Temperaturfeld prinzipiell eine gute Übereinstimmung vor.

Allerdings zeigte die Simulation basierend auf der Song u. a.-Kinetik eine deutlich gesteigerte Reaktionsrate, die zu höheren Umsätzen geführt hat. Der kinetische Ansatz wurde daraufhin über eine Optimierungsroutine modifiziert. Um den gemessenen Umsatz in der Simulation zu erreichen, wurde der präexponentielle Faktor von  $1,3 \times 10^{11} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$  auf  $4940 \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$  verringert und die Aktivierungsenergie von  $134 \text{ kJ/mol}$  auf  $68 \text{ kJ/mol}$  reduziert. Der Katalysator ist deutlich weniger aktiv als erwartet wurde. Aus dem Experiment folgt eine Reaktionsrate von etwa  $0,37 \text{ mol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$  bei  $500^\circ\text{C}$ . Allerdings wurde der Versuch bei einer verhältnismäßig hohen Luftzahl von  $\lambda = 4,76$  durchgeführt, um das Auskondensieren von Wasser an kalten Flächen im Reaktor zu vermeiden. Die maximale Betriebstemperatur der Heizpatrone von  $650^\circ\text{C}$  limitierte die obere Versuchstemperatur. Eine Simulation mit der modifizierten Kinetik und verringerter Luftzahl ergab eine Reaktionsrate von  $2,8 \text{ mol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$  bei  $700^\circ\text{C}$ . Für den Mikro-Reformer muss ein Methanvolumenstrom von  $0,34 \text{ mol h}^{-1}$  umgesetzt werden. Dies scheint auch mit der hier gravierend langsameren Kinetik machbar.

Die Oxidation fand bei den meisten Versuchen sehr selektiv zu Kohlenstoffdioxid statt. Kohlenstoffmonoxid wurde bis auf wenige Ausnahmen nie detektiert. Bei den Ausnahmen handelte es sich um Versuche mit so hohen Umsätzen, dass die Reaktionen unterstöchiometrisch abliefen. Ein Beispiel wird im Folgenden präsentiert.



**Abbildung 5.13:** Katalytische Oxidation von Methan im Mikrokanal an Platin (02-15-Pt<sup>48</sup>). Mit Zunahme der Reaktionstemperatur durch Erhöhung der Heizpatronenleistung steigt der Methanumsatz. Die Punkte sind Messergebnisse aus [372] und die Linien Simulationsergebnisse.



---

### 5.5.5 Katalytische Oxidation eines Wasserstoff-Methan-Gemisches

---

Die Untersuchung der Oxidation von Wasserstoff lieferte hohe Reaktionsraten. Die Methanoxidation dagegen fand sehr eingeschränkt statt. Es wird vermutet, dass es bei höheren Reaktionstemperaturen zu einem zündungsartigen Anstieg der Methanoxidationsrate kommt. Der kinetische Ansatz nach Song u. a. [341] mit sehr hohem präexponentiellen Faktor und hoher Aktivierungsenergie von  $134,8 \text{ kJ mol}^{-1}$  (Gleichung (4.16)) zeigt ein ähnliches Verhalten. Die maximale Reaktionstemperatur war allerdings durch die Belastbarkeit der Heizpatrone limitiert. Um diese Einschränkung zu umgehen, wurde die Heizpatrone als Wärmequelle ersetzt. Stattdessen wurde der Reaktor durch die Oxidation von Wasserstoff beheizt und die Reaktionstemperatur durch den Volumenstrom von Wasserstoff eingestellt. Von dieser Wasserstoff-unterstützten „Hydrogen assisted“ Oxidation von Methan ist aus der Literatur bekannt, dass die Anwesenheit von Wasserstoff den Methanumsatz erhöht (vgl. Abschnitt 2.5, [384]).

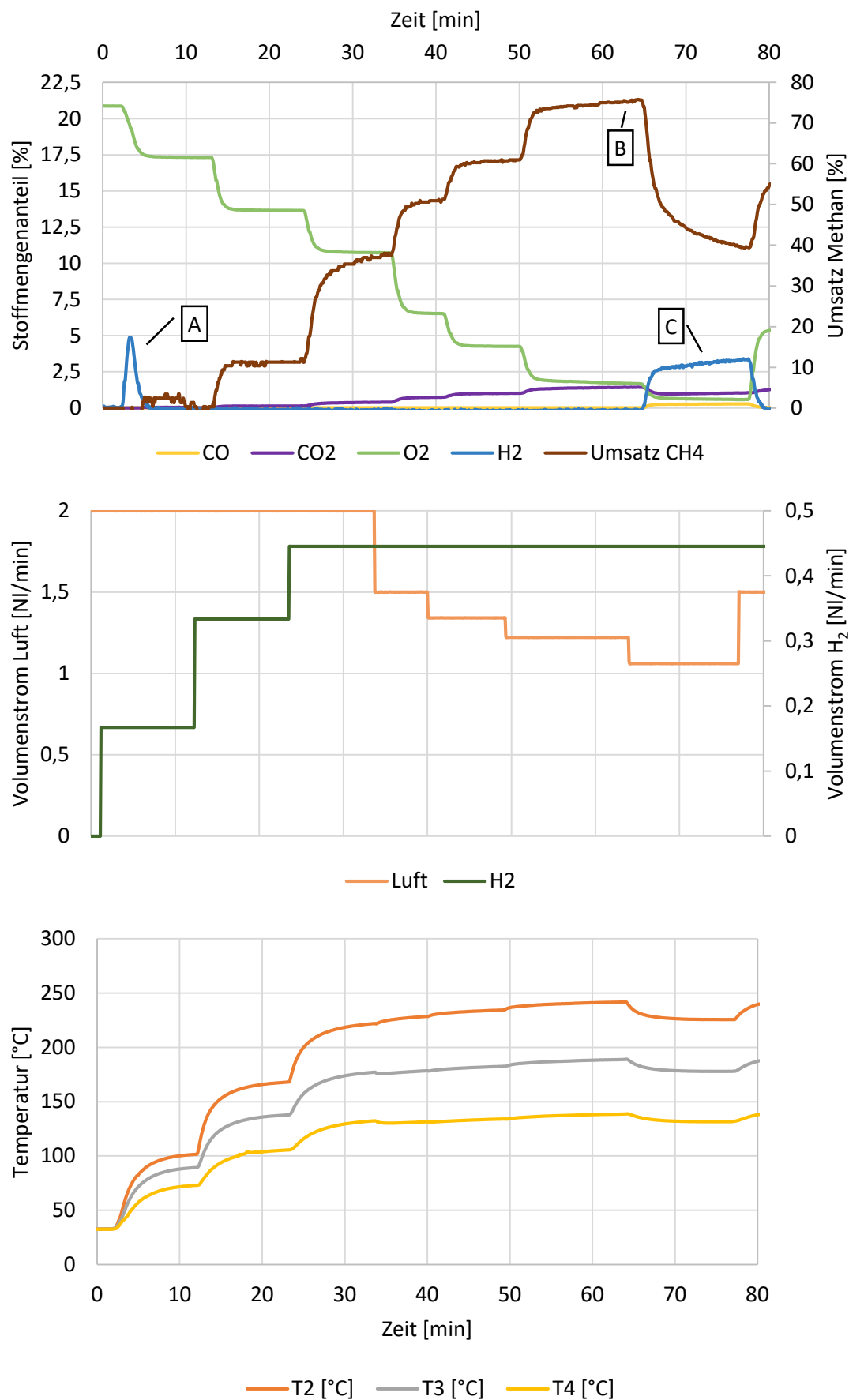
In Abbildung 5.14 wird ein einzelner Versuchslauf in drei Diagrammen dargestellt. Alle Diagramme teilen sich dabei die gleiche Zeitachse. Das oberste Diagramm zeigt die Stoffmengenanteile und den Umsatz von Methan, das mittlere Diagramm die eintretenden Volumenströme von Luft und Wasserstoff und das unterste Diagramm die Temperaturwerte der Thermoelemente 2 bis 4. Der Volumenstrom Methan wurde konstant auf  $17 \text{ ml min}^{-1}$  gehalten.

Zuerst wurde der Wasserstoffstrom schrittweise erhöht und der Reaktor somit auf Temperatur gebracht. Dabei konnte beobachtet werden, dass es direkt nach dem Einschalten des Wasserstoffstroms zu einem Durchbruch kam. Bei Raumtemperatur war der Wasserstoffumsatz zunächst nicht vollständig. Sobald aber die Reaktortemperatur stieg, war kein Wasserstoff mehr im Abgas detektierbar. Dies ist im oberen Diagramm durch den Punkt A gekennzeichnet. Bei weiterer Erhöhung des Wasserstoffstroms auf mehr als den doppelten Volumenstrom blieb der Umsatz vollständig. Der maximale Volumenstrom von  $450 \text{ ml min}^{-1}$  entsprach dabei in etwa einer Heizleistung von 80 W.

Im Anschluss wurde der Luft-Volumenstrom schrittweise reduziert, um die Verweilzeit zu erhöhen. Dabei stieg der Methanumsatz stetig an und erreichte schließlich ein Maximum von etwa 75 % bei einer Luftzahl von 1,1 (Punkt B). Dieser Wert liegt deutlich über dem Versuchsergebnis mit Heizpatrone.

Eine weitere Reduktion des Luftvolumenstroms führte im Punkt C zu einem starken Rückgang des Methanumsatzes auf 40 %. Zusätzlich wurde wieder Wasserstoff und darüber hinaus auch Kohlenstoffmonoxid im Abgas ermittelt. Auf Grund der Produktion von Kohlenmonoxid wird hier eine partielle Oxidation des Methans vermutet. In diesem Fall würde es sich bei dem detektierten Wasserstoff um ein Reaktionsprodukt und nicht um unverbrauchtes Edukt handeln.

Da das implementierte Reaktionssystem sehr einfach gehalten wurde und nicht in der Lage ist weder die partielle Oxidation noch die Wasserstoff-unterstützte Methanoxidation über Elementarreaktionen abzubilden, wurde auf eine simulationsbasierte Analyse dieser Versuchsreihen verzichtet. Allerdings hat das Experiment gezeigt, dass hohe Methanumsätze erreicht werden.



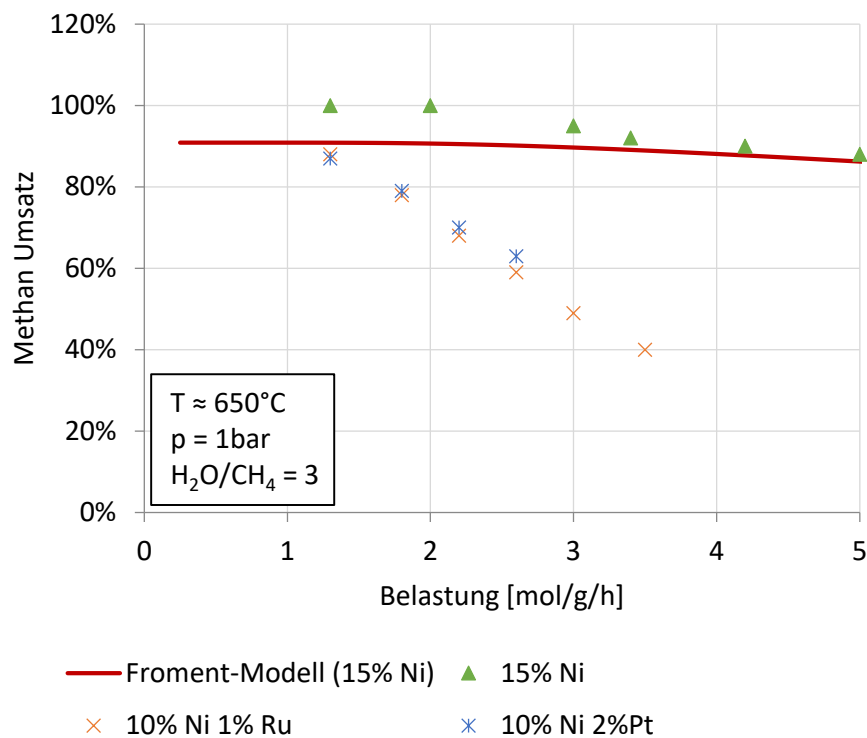
**Abbildung 5.14:** Katalytische Oxidation eines Wasserstoff-Methan-Gemisches an Platin.

### 5.5.6 Wasserdampfreformierung von Methan

Die Reformierung wurde an Nickel, Nickel-Edelmetall-Mischungen und Nickel-Magnesium getestet [373]. Ein Auszug der Ergebnisse wird in Form eines Katalysatorbelastungsdiagrammes 5.15 dargestellt. Hierbei wird der Methan-Volumenstrom auf die Katalysatormasse auf dem Probenträgerrohr bezogen:

$$F/W = \frac{\dot{V}_{CH_4, \text{ein}}}{m_{\text{Kat.}}} \quad (5.1)$$

Ein höherer Volumenstrom führt zu einer größeren Katalysatorbelastung. Bei höheren Belastungen sinkt der Umsatz, da die Verweilzeit geringer ist. Pro Versuchsreihe wurden mehrere Betriebspunkte mit jeweils steigendem Methanvolumenstrom angefahren. Als Referenz wurde Modell nach Xu und Froment[168] berechnet und das Diagramm eingetragen. Der 15 %-Ni Katalysator übertrifft bei geringerer



**Abbildung 5.15:** Katalysatorbelastungsdiagramm der Reformierung von Methan an verschiedenen Katalysatoren. Daten aus [373].

Belastung das Referenzmodell. Da bei derart hohen Verweilzeiten das Referenzmodell das thermodynamische Gleichgewicht erreicht, bedeutet diese Beobachtung, dass ein nicht erwarteter Effekt auftreten muss. Wahrscheinlich findet hier zusätzlich zur Reformierung noch thermisches Cracken von Methan statt:



Eine optische Untersuchung des Katalysators zeigte allerdings keine erkennbaren Kohlenstoffablagerungen.

---

Bei den Mischmetallkatalysatoren wurde entgegen der Erwartung eine geringere Aktivität festgestellt. Der minimale Wirksamkeitsfaktor in diesem Diagramm liegt bei einer Belastung von  $3,5 \text{ mol (g} \cdot \text{h)}^{-1}$  für den 10 %-Ni-2 %-Pt Katalysator beträgt 45 %.

Entsprechend der beobachteten Reaktionsrate von  $90 \% \cdot 4 \text{ mol (g} \cdot \text{h)}^{-1} = 3,6 \text{ mol (g} \cdot \text{h)}^{-1}$  lässt sich abschätzen, dass für die Umsetzung von  $3 \text{ mol (g} \cdot \text{h)}^{-1}$ , wie es aus der Prozessanalyse als Anforderung hervorgeht, etwa 1 g Nickel-Katalysator benötigt wird. Nimmt man den minimalen Wirksamkeitsfaktor hinzu, verdoppelt sich die Menge.

---

## 6 Zusammenfassung

---

In dieser Arbeit wurde eine dezentrale Kleinst-Kraft-Wärme-Kopplungsanlage untersucht. Hierfür wurde ein Prozess zur Herstellung von Wasserstoff aus Methan und anschließender Verstromung mittels Brennstoffzelle durch die Methode der virtuellen Prozessentwicklung konzipiert.

Regenerativ erzeugter Wasserstoff besitzt das Potenzial der entscheidende erneuerbare Energieträger zu werden. Doch die flächendeckende Etablierung und der Aufbau einer Verteilungsinfrastruktur stehen noch aus. Bis dahin müssen die zur Verfügung stehenden Ressourcen, wie z.B. Erdgas, mit der größtmöglichen Effizienz und Ausnutzung verwendet werden. Dies gelingt durch neue Technologien und lokaler, dezentraler und bedarfsgerechter Erzeugung einschließlich der Abwärmenutzung.

Die virtuelle Prozessentwicklung basiert auf Mehr-Skalen-Simulationen validierter Berechnungsmodelle. Die dabei betrachteten Skalen sind die Prozess- und die Bauartebene. In beiden Studien konnten Verbesserungspotentiale identifiziert und genutzt werden. Zur Validierung wurde ein Prüfstand konzipiert und gefertigt. Die Oxidation von Brennstoffen und die Reformierung von Methan zu Wasserstoff konnten in dem Versuchsaufbau in einem Mikrokanal erfolgreich durchgeführt werden.

Zu Beginn dieser Arbeit wird im thermodynamischen Grundlagenkapitel der Exergiebegriff aus der Fundamentalgleichung der Thermodynamik hergeleitet. Dabei wird der Unterschied zur freien Enthalpie verdeutlicht und schließlich formal der höhere theoretische Wirkungsgrad der Brennstoffzelle gegenüber dem theoretischen Wirkungsgrad einer Wärmekraftmaschine entwickelt. Für die Kraft-Wärme-Kopplungsanlage wurde folglich eine Kombination aus Brennstoffzelle und Brenngasaufbereitungssystem gewählt.

Zentrale Schnittstelle der Prozessentwicklung ist eine Mehr-Skalen-Simulation. Die Mehr-Skalen-Simulation besteht hier aus der Verfahrensebene und aus der Bauartebene. Die Verfahrensebene bildet den gesamten Prozess ab und wurde durch thermodynamische Bilanzen modelliert. Auf der Bauartebene werden die Apparate detailliert im Einzelnen analysiert und dimensioniert. Hier wurde mit chemischen Reaktionen in strömungsdynamischen Modellen gearbeitet.

Auf der übergeordneten Verfahrensebene wurden verschiedene Varianten der Kleinst-Kraft-Wärme-Kopplung erstellt und durch Exergieanalysen verglichen. Dabei zeigte die Variante aus Wasserdampfpreformierung und Mitteltemperatur-Brennstoffzelle den höchsten Gesamtwirkungsgrad aller untersuchten Designs. Der elektrische exergetische Wirkungsgrad beträgt hier 44,4 % bei einem gesamt-exergetischen Wirkungsgrad von 56,7 %. Der Grund hierfür ist das höhere Temperaturniveau der Abwärme der Mitteltemperatur-Brennstoffzelle. Hierdurch kann die Abwärme genutzt werden, um Wasserdampf für die Reformierung zu erzeugen. Auch die übrige Restwärme lässt sich durch die hohe Temperatur leichter integrieren. Für alle untersuchten Varianten wurden detaillierte Exergie-Sankey-Diagramme erstellt.

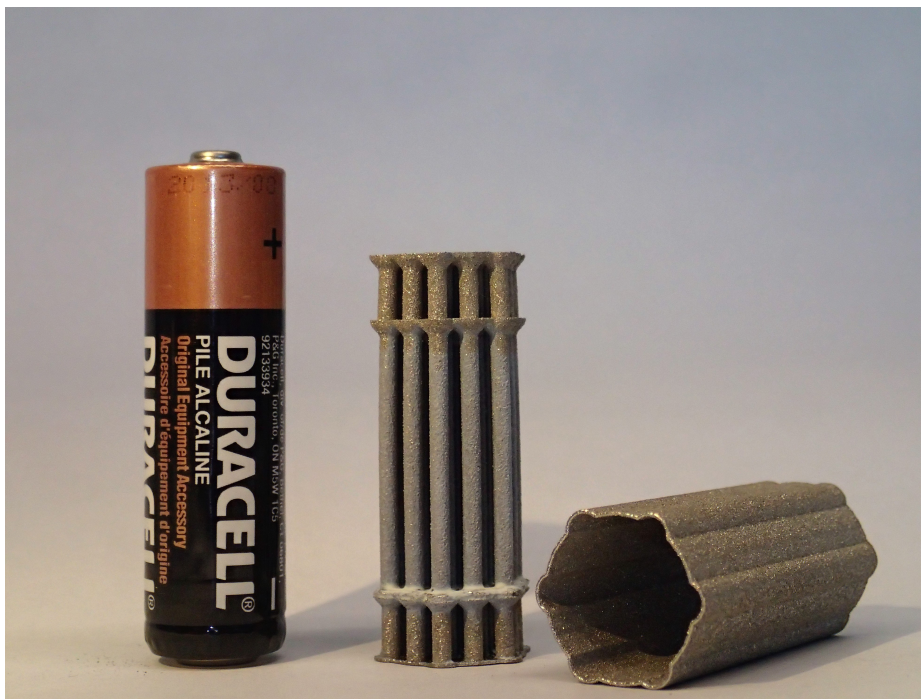
Auf Basis der durch die Verfahrenssimulation gewonnen Betriebsdaten wurde ein Wasserdampfpreformer in Form eines Mikroreaktors konstruiert. Die Auslegung wurde durch reaktive strömungsdynamische Simulationen unterstützt. Verbesserungen im Vergleich zu konventionellen Mikroreaktoren im Platten-Design konnten durch eine Mikro-Rohrbündel-Lösung erreicht werden. Diese sorgt für einen gleichmäßigen radialen Wärmedurchgang und schränkt dabei gleichzeitig den axialen Wärmeverlust ein. Wie bei konventionellen Mikroreaktoren wird auch hier die größte Schwachstelle der Dampfpreformierung der geringe Wirksamkeitsfaktor drastisch gesteigert. Bei der in dieser Arbeit entwickelten Lösung wird aller-

dings viel weniger Reaktormaterial eingesetzt. Durch die geringe (thermische) Masse wird nicht nur die Regelbarkeit verbessert, sondern auch die Materialkosten gesenkt.

Durch eine Erweiterung dieses Mikroreaktors wurden zwei rekuperative Hochtemperatur-Wärmeübertrager in die Struktur integriert. Der einzelne verfahrenstechnische Apparat erfüllt nun vier Funktionen (zwei Mal Wärmeübertragen, zwei Mal Reagieren) und beinhaltet somit alle Hochtemperatur-Prozessschritte des Verfahrens.

Um die strömungsdynamischen Simulationen zu validieren, wurde ein Versuchsaufbau ausgearbeitet. Dieser besteht aus einem Ein-Kanal-Mikroreaktor, dessen Katalysator-Beschichtung leicht zu wechseln ist. Die Oxidation von Methan und Wasserstoff, sowie die Reformierung von Methan wurden an Edelmetallen, wie Platin und Palladium, und Nickel untersucht. Die Reaktionen haben stattgefunden, allerdings mit geringeren als den aus der Literatur für Mikroreaktoren bekannten Reaktionsgeschwindigkeiten. Der Wirksamkeitsfaktor wurde aber dennoch im Vergleich zu industriellen Reaktoren von 5 % auf etwa 50 % gesteigert. Die Machbarkeit konnte so prinzipiell gezeigt werden. Es ist allerdings zu erwarten, dass die Katalysatoren ein höheres Potential besitzen und die Geometrie des Reaktors optimiert werden kann.

Der in Abbildung 6.1 dargestellte Design-Prototyp stellt somit noch eine Rohvariante dar, die weiter ausgebaut werden muss. Die rechts liegende Mantelstruktur verringert durch ihre Geometrie die Randgängigkeit und sorgt so für eine gleichförmige Durchströmung. Es wurde gezeigt, dass eine ungleichförmige



**Abbildung 6.1:** Durch selektives Laserschmelzen gefertigter Mikroreaktor mit Mantel.

Strömung den Transport der Edukte limitiert und in der Folge zu abweichenden Reaktionsraten führt. Dies begünstigt die Entstehung von Hot-Spots und steigert so die Degradation des Katalysators.

**Tabelle 6.1:** Kosten eines Mikroreaktors aus Kleinserienproduktion (200 Einheiten).

Position	Kosten
SLM-Fertigung	100€ bis 300€
Hartlöten Anschlusskappen	2€ bis 5€
Katalysatorträger	0,5€ bis 2€
Katalysatoren	1€ bis 4€
Beschichten	1€ bis 3€
Kalzinieren	1€ bis 3€
Summe:	106€ bis 321€

Die Kosten des entwickelten Mikroreaktors lassen sich, wie in Tabelle 6.1 aufgeführt, abschätzen. Die Grundlage der Berechnung ist eine Kleinserie von 200 Einheiten. Der hauptsächliche Kostenfaktor ist das Fertigungsverfahren des selektiven Laserschmelzens. Dieses neuartige, generative Verfahren befindet sich aktuell noch in der Weiterentwicklung<sup>49</sup>, so dass deutliche Kostenreduzierungen zu erwarten sind.

Mit einer Spanne von 106€ bis 321€ für den Reformer mit integrierten Wärmeübertragern fallen die Kosten schon jetzt sehr gering aus. Am Markt verfügbare Brennstoffzellen-basierte Heizsysteme kosten in dieser Leistungsklasse etwa 20 000€ bis 25 000€. Nach Schätzungen fallen etwa 40 % der Kosten auf das gesamte Brenngasaufbereitungssystem [385], so dass der hier entwickelte Reaktor als Hauptkomponente schon jetzt konkurrenzfähig ist.

<sup>49</sup> Multi-Laser-Systeme.

---

## Ausblick

---

Der Vorteil der virtuellen, Mikroplant-gestützten Prozessentwicklung ist das gesteigerte Prozessverständnis, sowie die damit einhergehende reduzierte Verfahrens-Entwicklungsdauer. Durch die in dieser Arbeit erstellten Computermodelle lassen sich verfahrenstechnische Apparate virtuell untersuchen und auslegen. Dabei können Größen erfasst werden, die dem Experiment nicht zugänglich sind, wie beispielsweise die Temperatur und Komponentenverteilung in Mikrokanälen. So können Potentiale identifiziert, genutzt und umgesetzt werden. Die verschiedenen Skalen-, Prozess- und Bauartebenen können dabei miteinander wechselwirken. Die Änderung des Umsatzes eines Apparates lässt sich direkt in den Prozess übertragen. So kann der Einfluss gekoppelt untersucht und Rückkopplungseffekte frühzeitig erkannt werden. Dies spart Zeit und verringert die Kosten.

Diese Computermodelle müssen valide sein. Hierfür wurde ein Versuchsstand entwickelt und gefertigt. Unterschiedliche Katalysatoren lassen sich in einem austauschbaren Mikrokanal schnell und einfach vermessen. Durch das Wechselsystem können Parameter wie beispielsweise die Katalysatorbeladung, die Porosität und die Katalysator-Schichtdicke variiert und untersucht werden. Die hier erlangten Erkenntnisse lassen sich über die strömungsdynamische Simulation der Reaktionen im Mikro-Apparat direkt in die Auslegung übernehmen und schließlich in die Prozesssimulation einkoppeln.

Ist auf diesem Wege ein entsprechend aktiver Katalysator gefunden worden, lassen sich verschiedenste konstruktive Analysen durchführen, ohne weitere Prototypen fertigen und Experimente durchführen zu müssen.

Die Entwicklungsmethodik wurde hier am Beispiel einer Kleinst-Kraft-Wärme-Kopplungsanlage angewendet. Das aktuelle politische sowie technologische Umfeld eröffnet allerdings ein zweites sehr aktuelles Anwendungsfeld. Das Power-to-Gas-Verfahren stellt die Umkehrung des hier untersuchten Prozesses dar. Dabei wird Strom in Form von chemischer Energie gespeichert. Durch eine Mikro-Variante des Verfahrens wären Haushalte in der Lage, in den Sommermonaten überschüssigen Photovoltaik-Strom im Erdgasnetz zu speichern und in den Wintermonaten zu nutzen.

Für Gebäude mit zentralen Lüftungssystemen, wie es bei Neubauten vermehrt eingesetzt wird, müsste die Integration einer Absorptionskältemaschine in den Kraft-Wärme-Kopplungs-Prozess genauer untersucht werden. Durch die bei der Mitteltemperatur-Brennstoffzellen-Variante anfallende Abwärme auf etwa 160 °C kann in einer Lithiumbromid-Absorptionskälteanlage das Kältemittel angetrieben verdampft und kondensiert werden. Dies erlaubt es die Abwärme des Prozesses zu nutzen, um Kälteleistung zu erzeugen. Hierdurch wäre eine Wärmesenke für die Sommermonate verfügbar und der Kraft-Wärme-Kopplungs-Prozess müsste unter neuen Randbedingungen evaluiert werden.



---

## Literaturverzeichnis

---

- [1] BP, Hrsg. *BP Statistical Review of World Energy June 2017*. 2017. URL: <https://www.bp.com/content/dam/bp/en/corporate/pdf/energy-economics/statistical-review-2017/bp-statistical-review-of-world-energy-2017-full-report.pdf> (besucht am 17.01.2018).
- [2] U.S. Energy Information Administration (eia), Hrsg. *International Energy Outlook 2017*. DOE/EIA-0484(2017). 2017. URL: <https://www.eia.gov/outlooks/ieo/> (besucht am 17.01.2018).
- [3] M. Ball und M. Wietschel. *The future of hydrogen – opportunities and challenges*. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 34 (2 2009), S. 615–627. ISSN: 03603199. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2008.11.014.
- [4] Arbeitsgemeinschaft Energiebilanzen e.V. (AGEB), Hrsg. *Auswertungstabellen zur Energiebilanz Deutschland. 1990 bis 2016*. 2017. URL: [https://ag-energiebilanzen.de/index.php?article\\_id=29&fileName=ausw\\_24juli2017\\_ov.pdf](https://ag-energiebilanzen.de/index.php?article_id=29&fileName=ausw_24juli2017_ov.pdf) (besucht am 17.01.2018).
- [5] *Kyoto Protocol to the United Nations Framework Convention on Climate Change*. United Nations Framework Convention on Climate Change. 1997. URL: <https://unfccc.int/process/the-kyoto-protocol> (besucht am 29.05.2017).
- [6] *Gesetz zu dem Protokoll von Kyoto vom 11. Dezember 1997 zum Rahmenübereinkommen der Vereinten Nationen über Klimaänderungen (Kyoto-Protokoll). Vom 27. April 2002*. In: *Bundesgesetzblatt II* (16 2.05.2002), S. 966–997.
- [7] *Gesetz zu dem Übereinkommen von Paris vom 12. Dezember 2015. Vom 28.09.2016*. In: *Bundesgesetzblatt II* (26 30.09.2016), S. 1082.
- [8] Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz, Bau und Reaktorsicherheit, Hrsg. *Klimaschutzplan 2050. Klimaschutzpolitische Grundsätze und Ziele der Bundesregierung*. November 2016. URL: [https://www.bmu.de/fileadmin/Daten\\_BMU/Download\\_PDF/Klimaschutz/klimaschutzplan\\_2050\\_bf.pdf](https://www.bmu.de/fileadmin/Daten_BMU/Download_PDF/Klimaschutz/klimaschutzplan_2050_bf.pdf) (besucht am 27.05.2017).
- [9] Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie (BMWi), Hrsg. *Die Energiewende in Deutschland. Mit sicherer, bezahlbarer und umweltschonender Energie ins Jahr 2050*. September 2012. URL: <http://www.bmwi.de/Dateien/BMWi/PDF/energiewende-in-deutschland,property=pdf,bereich=bmwi,sprache=de,rwb=true.pdf> (besucht am 27.05.2017).
- [10] Philipp Götz u. a. *Negative Strompreise: Ursachen und Wirkungen. Eine Analyse der aktuellen Entwicklungen - und ein Vorschlag für ein Flexibilitätsgesetz*. Hrsg. von Agora Energiewende. 2014. URL: [https://www.agora-energiewende.de/fileadmin2/Projekte/2013/Agora\\_NegativeStrompreise\\_Web.pdf](https://www.agora-energiewende.de/fileadmin2/Projekte/2013/Agora_NegativeStrompreise_Web.pdf) (besucht am 27.05.2017).
- [11] Bundesverband der Energie- und Wasserwirtschaft (BDEW), Hrsg. *Monatlicher Stromverbrauch in Deutschland*. 2017. URL: [https://www.bdew.de/media/documents/Stromverbrauch-Vgl-Vorjahresmonat-online\\_o\\_monatlich\\_Ki\\_18122017.pdf](https://www.bdew.de/media/documents/Stromverbrauch-Vgl-Vorjahresmonat-online_o_monatlich_Ki_18122017.pdf) (besucht am 18.01.2018).
- [12] Claire Curry. *Lithium-ion Battery. Costs and Market*. Squeezed margins seek technology Improvements & new business models. 2017. URL: <https://data.bloomberglp.com/bnef/sites/14/2017/07/BNEF-Lithium-ion-battery-costs-and-market.pdf> (besucht am 18.01.2018).
- [13] *Renews Spezial. Strom speichern*. Agentur für Erneuerbare Energien e.V. 2012. URL: [https://www.unendlich-viel-energie.de/media/file/382.75\\_Renews\\_Spezial\\_Strom\\_speichern\\_Dez2014\\_online.pdf](https://www.unendlich-viel-energie.de/media/file/382.75_Renews_Spezial_Strom_speichern_Dez2014_online.pdf) (besucht am 27.05.2017).
- [14] Deutscher Verein des Gas- und Wasserfaches e.V. (DVGW), Hrsg. *Management Summary. Entwicklung von modularen Konzepten zur Erzeugung, Speicherung und Einspeisung von Wasserstoff und Methan ins Erdgasnetz*. 2013. URL: [https://www.dvgw.de/medien/dvgw/leistungen/forschung/berichte/g1\\_07\\_10.pdf](https://www.dvgw.de/medien/dvgw/leistungen/forschung/berichte/g1_07_10.pdf) (besucht am 29.05.2018).

- 
- [15] George W. Crabtree, Mildred S. Dresselhaus und Michelle V. Buchanan. *The Hydrogen Economy*. In: *Physics Today* 57 (12 2004), S. 39–44. ISSN: 0031-9228. DOI: 10.1063/1.1878333.
- [16] Seth Dunn. *Hydrogen futures: toward a sustainable energy system*. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 27 (2002), S. 235–264. ISSN: 03603199.
- [17] Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie (BMWi), Hrsg. *Erdgasversorgung in Deutschland. Erdgas: Vielfältige Einsatzmöglichkeiten*. 2017. URL: <https://www.bmwi.de/Redaktion/DE/Artikel/Energie/gas-erdgasversorgung-in-deutschland.html> (besucht am 18.01.2018).
- [18] Arbeitsgemeinschaft Energiebilanzen e.V. (AGEB), Hrsg. *Importabhängigkeit der deutschen Energieversorgung 2016*. 2017. URL: [https://ag-energiebilanzen.de/index.php?article\\_id=29&fileName=ageb\\_infografik\\_04\\_2017\\_importabhaengigkeit.pdf](https://ag-energiebilanzen.de/index.php?article_id=29&fileName=ageb_infografik_04_2017_importabhaengigkeit.pdf) (besucht am 18.01.2018).
- [19] Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe (BGR), Hrsg. *Energiestudie 2016. Reserven, Ressourcen und Verfügbarkeit von Energierohstoffen*. 2016. URL: [https://www.bgr.bund.de/DE/Themen/Energie/Downloads/Energiestudie\\_2016.pdf;jsessionid=F2019A8CEEA65BA6DE73A925509D925A.2\\_cid321?\\_\\_blob=publicationFile&v=3](https://www.bgr.bund.de/DE/Themen/Energie/Downloads/Energiestudie_2016.pdf;jsessionid=F2019A8CEEA65BA6DE73A925509D925A.2_cid321?__blob=publicationFile&v=3) (besucht am 27.05.2017).
- [20] David L. Greene, Janet L. Hopson und Jia Li. *Have we run out of oil yet? Oil peaking analysis from an optimist's perspective*. In: *Energy Policy* 34 (5 2006), S. 515–531. ISSN: 03014215. DOI: 10.1016/j.enpol.2005.11.025.
- [21] Hans Carl von Carlowitz. *Sylvicvltyra Oeconomica, Oder Haußwirthliche Nachricht und Naturmäßige Anweisung Zur Wilden Baum-Zucht*. Leipzig: Braun, 1713.
- [22] Gro Harlem Brundtland. *Our Common Future. World Commission on Environment and Development*. Oxford: Oxford University Press, 1989. ISBN: 019282080X.
- [23] Bundesverband der Energie- und Wasserwirtschaft (BDEW), Hrsg. *BDEW-Gaspreisanalyse Februar 2017*. Februar 2017. URL: <https://www.bdew.de/media/documents/170216-bdew-gaspreisanalyse.pdf> (besucht am 27.05.2017).
- [24] Bundesverband der Energie- und Wasserwirtschaft (BDEW), Hrsg. *BDEW-Strompreisanalyse Mai 2017*. Mai 2017. URL: [https://www.hannover.ihk.de/fileadmin/data/Dokumente/Themen/Energie/170531-BDEW-Strompreisanalyse\\_Mai2017.pdf](https://www.hannover.ihk.de/fileadmin/data/Dokumente/Themen/Energie/170531-BDEW-Strompreisanalyse_Mai2017.pdf) (besucht am 27.05.2017).
- [25] André Steynberg und Mark Dry. *Fischer-Tropsch technology*. Bd. v. 152. Studies in Surface Science and Catalysis. Amsterdam und Boston: Elsevier, 2004. ISBN: 9780444513540.
- [26] Jens R. Rostrup-Nielsen. *Catalytic Steam Reforming*. In: *Catalysis*. Hrsg. von John R. Anderson und Michel Boudart. Berlin, Heidelberg: Springer, 1984, S. 1–117. ISBN: 978-3-642-93249-6. DOI: 10.1007/978-3-642-93247-2\_1.
- [27] Jens R. Rostrup-Nielsen. *Steam reforming of hydrocarbons. A historical perspective*. In: *Studies in Surface Science and Catalysis*. 2004, S. 121–126. ISBN: 9780444515995. DOI: 10.1016/S0167-2991(04)80038-7.
- [28] Said Salah Eldin Elnashaie. *Chemical engineering. Past; present and future*. In: *Journal of King Saud University - Engineering Sciences* 26 (1 2014), S. 1–2. ISSN: 10183639. DOI: 10.1016/j.jksues.2013.12.003.
- [29] Jens R. Rostrup-Nielsen. *50 years in catalysis. Lessons learned*. In: *Catalysis Today* (2016), S. 2–5. ISSN: 09205861. DOI: 10.1016/j.cattod.2015.08.033.
- [30] David L. Trimm. *Chemical engineering & catalysis*. In: *Applied Catalysis A: General* 138 (2 1996), S. 159–160. ISSN: 0926860X. DOI: 10.1016/0926-860X(95)00293-6.
- [31] Herbert B. Callen. *Thermodynamics and an introduction to thermostatistics*. eng. 2. ed. New York, NY: Wiley, 1985. ISBN: 9780471862567.

- 
- [32] Dilip K. Kondepudi und Ilya Prigogine. *Modern thermodynamics. From heat engines to dissipative structures*. 2. Aufl. Hoboken: Wiley, 2014. ISBN: 9781118371817.
- [33] Malcolm W. Chase. *NIST-JANAF thermochemical tables*. eng. 4. ed. Woodbury, NY: American Institute of Physics, 1998. ISBN: 1563968312.
- [34] William M. Haynes, David R. Lide und Thomas J. Bruno, Hrsg. *CRC handbook of chemistry and physics. A ready-reference book of chemical and physical data*. Boca Raton: CRC Press, 2016. ISBN: 9781498754286.
- [35] Jean D'Ans, Ellen Lax und Roger Blachnik. *Taschenbuch für Chemiker und Physiker*. ger. 4. Aufl. Berlin u. a.: Springer, 1998. ISBN: 3540600353.
- [36] Théophile de Donder. *Thermodynamic theory of affinity. A book of principles*. California: Stanford University Press, 1936.
- [37] William R. Smith und Ronald W. Missen. *Chemical reaction equilibrium analysis. Theory and algorithms*. New York: Wiley, 1982. ISBN: 0471093475.
- [38] Pertti Koukkari. *Introduction to constrained Gibbs energy methods in process and materials research*. Bd. 160. VTT technology. Espoo: VTT, 2014. ISBN: 978-951-38-8134-4.
- [39] Sanford Gordon und Bonnie J. McBride. *Computer program for calculation of complex chemical equilibrium compositions and applications*. Bd. 1311. NASA reference publication. Cleveland, Ohio: National Aeronautics and Space Administration, 1994-1996.
- [40] Michaela Dittmann. *Modellierung eines energieintegrierten Methandampfreformers für den Betrieb von HT-PEM-Brennstoffzellen*. Thermische Verfahrenstechnik. Bachelorthesis. Darmstadt: Technische Universität Darmstadt, 2014.
- [41] Michael J. S. Dewar. *Applications of quantum mechanical molecular models to chemical problems. Part 70. Quantum mechanical molecular models*. In: *The Journal of Physical Chemistry* 89 (11 1985), S. 2145–2150. ISSN: 0022-3654. DOI: 10.1021/j100257a004.
- [42] Evgeny Shustorovich und Harrell Sellers. *The UBI-QEP method. A practical theoretical approach to understanding chemistry on transition metal surfaces*. In: *Surface Science Reports* 31 (1-3 1998), S. 1–119. ISSN: 01675729. DOI: 10.1016/S0167-5729(97)00016-2.
- [43] Z. Rant. *Exergie, ein neues Wort für "technische Arbeitsfähigkeit"*. In: *Forschung auf dem Gebiete des Ingenieurwesens* 22 (1 1956), S. 33–37. ISSN: 0015-7899. DOI: 10.1007/BF02592661.
- [44] Klaus Lucas. *Thermodynamik. Die Grundgesetze der Energie- und Stoffumwandlungen ; mit 20 Tabellen*. 5., korrigierte und erweiterte Auflage. Berlin, Heidelberg: Springer, 2006. DOI: 10.1007/3-540-29333-7.
- [45] Walter Nernst. *Ueber die Berechnung chemischer Gleichgewichte aus thermischen Messungen*. ger. In: *Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, Mathematisch-Physikalische Klasse* (1906).
- [46] Karl Strauß. *Kraftwerkstechnik. Zur Nutzung fossiler, nuklearer und regenerativer Energiequellen*. VDI-Buch. Berlin, Heidelberg: Springer, 2009. ISBN: 978-3-642-01430-7.
- [47] Chao Fu u. a. *Thermal efficiency of coal-fired power plants. From theoretical to practical assessments*. In: *Energy Conversion and Management* 105 (2015), S. 530–544. ISSN: 01968904. DOI: 10.1016/j.enconman.2015.08.019.
- [48] Cuneyt Uysal, Huseyin Kurt und Ho-Young Kwak. *Exergetic and thermoeconomic analyses of a coal-fired power plant*. In: *International Journal of Thermal Sciences* 117 (2017), S. 106–120. ISSN: 12900729. DOI: 10.1016/j.ijthermalsci.2017.03.010.
- [49] Bernd Eppele. *Simulation von Kraftwerken und Feuerungen*. Wien: Springer, 2012. ISBN: 978-3-7091-1181-9.

- 
- [50] Frano Barbir. *PEM fuel cells. Theory and practice*. Sustainable world series. Amsterdam [u.a.]: Elsevier Academic und Amsterdam : Elsevier Academic, 2005. ISBN: 9780120781423.
- [51] Jurgen Karl. *Dezentrale Energiesysteme. Neue Technologien im liberalisierten Energiemarkt*. Oldenbourg Wissenschaftsverlag, 2012. ISBN: 9781306781930.
- [52] Jürgen Warnatz, Robert W. Dibble und Ulrich Maas. *Combustion. Physical and Chemical Fundamentals, Modeling and Simulation, Experiments, Pollutant Formation*. Berlin, Heidelberg: Springer, 2006. ISBN: 3-540-25992-9.
- [53] Ryan P. O’Hayre. *Fuel cell fundamentals*. Hoboken, NJ: Wiley, 2009. ISBN: 9780470258439.
- [54] Gerhard Reich und Marcus Reppich. *Brennstoffzellen*. In: *Regenerative Energietechnik*. Hrsg. von Gerhard Reich und Marcus Reppich. Wiesbaden: Springer, 2013, S. 197–250. ISBN: 978-3-8348-0981-0. DOI: 10.1007/978-3-8348-8614-9\_5.
- [55] Zhixiang Liu u. a. *Behavior of PEMFC in starvation*. In: *Journal of Power Sources* 157 (1 2006), S. 166–176. ISSN: 03787753. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2005.08.006.
- [56] Xiao-Guang Yang, Qiang Ye und Ping Cheng. *Hydrogen pumping effect induced by fuel starvation in a single cell of a PEM fuel cell stack at galvanostatic operation*. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 37 (19 2012), S. 14439–14453. ISSN: 03603199. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2012.07.011.
- [57] Luis Castanheira u. a. *Effect of the Carbon Structure, the Degradation Protocol, and the Gas Atmosphere*. In: *ACS Catalysis* 5 (4 2015), S. 2184–2194. ISSN: 2155-5435. DOI: 10.1021/cs501973j.
- [58] Timur J. Kazdal u. a. *Modelling of the vapour–liquid equilibrium of water and the in situ concentration of H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> in a high temperature proton exchange membrane fuel cell*. In: *Journal of Power Sources* 249 (2014), S. 446–456. ISSN: 03787753. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2013.10.098.
- [59] Sebastian Lang u. a. *Experimental investigation and numerical simulation of the electrolyte loss in a HT-PEM fuel cell*. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 40 (2 2015), S. 1163–1172. ISSN: 03603199. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2014.11.041.
- [60] Helmut Löhn. *Leistungsvergleich von NT- und HT-PEM-Brennstoffzellen. Experimentelle Untersuchungen, Modellierung und numerische Simulation*. neue Ausg. Saarbrücken: Suedwestdeutscher Verlag fuer Hochschulschriften, 2011. ISBN: 3838124146.
- [61] Sebastian Lang. *Entwicklung tubularer Mitteltemperatur-Brennstoffzellen. Experimentelle Untersuchungen, Modellierung und numerische Simulation*. Dissertation, Technische Universität Darmstadt, 2015. München: Verlag Dr. Hut, 2016. ISBN: 3843924414.
- [62] C. Song. *Fuel processing for low-temperature and high-temperature fuel cells Challenges, and opportunities for sustainable development in the 21st century*. In: *Catalysis Today* 77 (1-2 2002), S. 17–49. ISSN: 09205861. DOI: 10.1016/S0920-5861(02)00231-6.
- [63] Akkarat Manasilp und Erdogan Gulari. *Selective CO oxidation over Pt/alumina catalysts for fuel cell applications*. In: *Applied Catalysis B: Environmental* 37 (1 2002), S. 17–25. ISSN: 09263373. DOI: 10.1016/S0926-3373(01)00319-8.
- [64] C. D. Dudfield, R. Chen und P. L. Adcock. *Evaluation and modelling of a CO selective oxidation reactor for solid polymer fuel cell automotive applications*. In: *Journal of Power Sources* 85 (2 2000), S. 237–244. ISSN: 03787753. DOI: 10.1016/S0378-7753(99)00339-0.
- [65] Torsten Kaltschmitt und Olaf Deutschmann. *Fuel Processing for Fuel Cells*. In: *Fuel cell engineering*. Hrsg. von Kai Sundmacher. Bd. 41. Advances in chemical engineering vol. 41. San Diego: Elsevier, 2012, S. 1–64. ISBN: 9780123868749. DOI: 10.1016/B978-0-12-386874-9.00001-4.
- [66] Theophilos Ioannides. *Thermodynamic analysis of ethanol processors for fuel cell applications*. In: *Journal of Power Sources* 92 (1-2 2001), S. 17–25. ISSN: 03787753. DOI: 10.1016/S0378-7753(00)00498-5.



- 
- [67] Qingfeng Li u. a. *The CO Poisoning Effect in PEMFCs Operational at Temperatures up to 200°C*. In: *Journal of The Electrochemical Society* 150 (12 2003), A1599. ISSN: 00134651. DOI: 10.1149/1.1619984.
- [68] Susanta K. Das, Antonio Reis und K. J. Berry. *Experimental evaluation of CO poisoning on the performance of a high temperature proton exchange membrane fuel cell*. In: *Journal of Power Sources* 193 (2 2009), S. 691–698. ISSN: 03787753. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2009.04.021.
- [69] A. D. Modestov u. a. *CO tolerance and CO oxidation at Pt and Pt–Ru anode catalysts in fuel cell with polybenzimidazole–H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> membrane*. In: *Electrochimica Acta* 55 (20 2010), S. 6073–6080. ISSN: 00134686. DOI: 10.1016/j.electacta.2010.05.068.
- [70] Maximilian Roland Hartmann. *Numerische Simulation der CO-Vergiftung einer Hochtemperatur-PEM Brennstoffzelle*. Bachelorthesis. Darmstadt: Technische Universität Darmstadt, 2013-10-01.
- [71] Michael Beaver und Shivaji Sircar. *Decentralized Production of Hydrogen for Residential PEM Fuel Cell from Piped Natural Gas by Low Temperature Steam - Methane Reforming Using a Novel Sorption Enhanced Reaction Concept*. En. INTECH Open Access Publisher, 2010. ISBN: 9533071478.
- [72] G.J.M. Janssen. *Modelling study of CO<sub>2</sub> poisoning on PEMFC anodes*. In: *Journal of Power Sources* 136 (1 2004), S. 45–54. ISSN: 03787753. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2004.05.004.
- [73] Masaki Yoshio, Ralph J. Brodd und Akiya Kozawa. *Lithium-ion batteries. Science and technologies*. New York, N.Y.: Springer, 2009. ISBN: 9780387344447.
- [74] Peter Kurzweil und Otto K. Dietlmeier. *Elektrochemische Speicher. Superkondensatoren, Batterien, Elektrolyse-Wasserstoff, Rechtliche Grundlagen*. Wiesbaden: Springer Vieweg, 2015. ISBN: 978-3-658-10899-1.
- [75] Carl-Jochen Winter, Hrsg. *Wasserstoff als Energieträger. Technik, Systeme, Wirtschaft*. Berlin [u.a.]: Springer, 1986. ISBN: 3-540-15865-0.
- [76] Johannes Töpler, Hrsg. *Wasserstoff und Brennstoffzelle. Technologien und Marktperspektiven*. Berlin [u.a.]: Springer Vieweg, 2014. ISBN: 978-3-642-37414-2.
- [77] Jeremy Rifkin. *Die H<sub>2</sub>-Revolution. Mit neuer Energie für eine gerechte Weltwirtschaft*. Bd. 16029. Fischer-Taschenbücher. Frankfurt am Main: Fischer-Taschenbuch-Verl., 2005. ISBN: 3596160294.
- [78] Jens R. Rostrup-Nielsen und Thomas Rostrup-Nielsen. *Large-Scale Hydrogen Production*. In: *CAT-TECH* 6 (4 2002), S. 150–159. ISSN: 13846566. DOI: 10.1023/A:1020163012266.
- [79] Niket S. Kaisare und Dionisios G. Vlachos. *A review on microcombustion. Fundamentals, devices and applications*. In: *Progress in Energy and Combustion Science* 38 (3 2012), S. 321–359. ISSN: 03601285. DOI: 10.1016/j.pecs.2012.01.001.
- [80] M. Haruta und H. Sano. *Catalytic combustion of hydrogen I—Its role in hydrogen utilization system and screening of catalyst materials*. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 6 (6 1981), S. 601–608. ISSN: 03603199. DOI: 10.1016/0360-3199(81)90025-2.
- [81] Peter Kausch u. a., Hrsg. *Energie und Rohstoffe. Gestaltung unserer nachhaltigen Zukunft*. Heidelberg: Spektrum, 2011. ISBN: 9783827427977.
- [82] Jens R. Rostrup-Nielsen und Jens Sehested. *Steam Reforming for Hydrogen. The Process and the Mechanism*. In: *Fuel Chemistry Division Preprints* 48 (1 2003), S. 218.
- [83] Daryl Brown. *US and World Hydrogen Production — 2014*. Pacific Northwest National Laboratory. In: *CryoGas International* (2016), S. 32–33.
- [84] International Atomic Energy Agency, Hrsg. *Hydrogen as an energy carrier and its production by nuclear power*. IAEA-TECDOC-1085. Wien, 1999.
- [85] R. E. Stoll und F. von Linde. *Hydrogen - what are the costs? Hydrocarbon Processing*. In: *Hydrocarbon Processing* 79 (2000), S. 42–46.
-

- [86] Karl Verfondern. *Nuclear energy for hydrogen production*. Bd. Vol. 58. Schriften des Forschungszentrums Jülich. Jülich: Forschungszentrum, 2007. ISBN: 978-3-89336-468-8.
- [87] K. Wawrzinek und C. Keller. *Industrial Hydrogen Production & Technology*. Linde Engineering. Karlsruhe: Linde Engineering, 21. Nov. 2007.
- [88] Helmut Eichlseder und Manfred Klell. *Wasserstoff in der Fahrzeugtechnik. Erzeugung, Speicherung, Anwendung ; mit 26 Tabellen*. Praxis ATZ-MTZ-Fachbuch. Wiesbaden: Springer Vieweg, 2012. ISBN: 978-3-8348-1754-9.
- [89] Tatiane da Silva Veras u. a. *Hydrogen. Trends, production and characterization of the main process worldwide*. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 42 (4 2017), S. 2018–2033. ISSN: 03603199. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2016.08.219.
- [90] Arbeitsgemeinschaft Energiebilanzen e.V. (AGEB), Hrsg. *Anteil der verschiedenen Energieträger am Primärenergieverbrauch in Deutschland in den Jahren 1990 bis 2015*. 2016. URL: <https://de.statista.com/statistik/daten/studie/2638/umfrage/anteil-der-energietraeger-am-primaeerenergieverbrauch-seit-1990/> (besucht am 19.06.2017).
- [91] Peter Häussinger, Reiner Lohmüller und Allan M. Watson. *Hydrogen, 2. Production*. In: *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*. Hrsg. von Fritz Ullmann. 7th ed. [Hoboken, N.J.]: John Wiley & Sons, 2005-. ISBN: 3527306730. DOI: 10.1002/14356007.o13\_o03.
- [92] Patrick Graichen, Mara Marthe Kleiner und Christoph Podewils. *Die Energiewende im Stromsektor: Stand der Dinge 2016. Rückblick auf die wesentlichen Entwicklungen sowie Ausblick auf 2017*. Januar 2017.
- [93] R. Farrauto u. a. *New Material Needs for Hydrocarbon Fuel Processing. Generating Hydrogen for the PEM Fuel Cell*. In: *Annual Review of Materials Research* 33 (1 2003), S. 1–27. ISSN: 1531-7331. DOI: 10.1146/annurev.matsci.33.022802.091348.
- [94] Jamelyn D. Holladay u. a. *An overview of hydrogen production technologies*. In: *Catalysis Today* 139 (4 2009), S. 244–260. ISSN: 09205861. DOI: 10.1016/j.cattod.2008.08.039.
- [95] S. Ahmed und M. Krumpelt. *Hydrogen from hydrocarbon fuels for fuel cells*. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 26 (4 2001), S. 291–301. ISSN: 03603199. DOI: 10.1016/S0360-3199(00)00097-5.
- [96] David L. Trimm und Z. Ilse Önsan. *Onboard Fuel Conversion for Hydrogen-Fuel-Cell-driven Vehicles*. In: *Catalysis Reviews* 43 (1-2 2001), S. 31–84. ISSN: 0161-4940. DOI: 10.1081/CR-100104386.
- [97] Bjørn Christian Enger, Rune Lødeng und Anders Holmen. *A review of catalytic partial oxidation of methane to synthesis gas with emphasis on reaction mechanisms over transition metal catalysts*. In: *Applied Catalysis A: General* 346 (1-2 2008), S. 1–27. ISSN: 0926860X. DOI: 10.1016/j.apcata.2008.05.018.
- [98] Yildiz Kalinci, Arif Hepbasli und Ibrahim Dincer. *Biomass-based hydrogen production. A review and analysis*. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 34 (21 2009), S. 8799–8817. ISSN: 03603199. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2009.08.078.
- [99] Akshat Tanksale, Jorge Norberto Beltramini und GaoQing Max Lu. *A review of catalytic hydrogen production processes from biomass*. In: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 14 (1 2010), S. 166–182. ISSN: 13640321. DOI: 10.1016/j.rser.2009.08.010.
- [100] David Sutton, Brian Kelleher und Julian R.H. Ross. *Review of literature on catalysts for biomass gasification*. In: *Fuel Processing Technology* 73 (3 2001), S. 155–173. ISSN: 03783820. DOI: 10.1016/S0378-3820(01)00208-9.
- [101] Jens R. Rostrup-Nielsen, Jens Sehested und Jens K. Nørskov. *Hydrogen and synthesis gas by steam- and CO2 reforming*. In: Bd. 47. *Advances in Catalysis*. Elsevier, 2002, S. 65–139. ISBN: 9780120078479. DOI: 10.1016/S0360-0564(02)47006-X.

- 
- [102] Yong-Seog Seo, A. Shirley und S. T. Kolaczowski. *Evaluation of thermodynamically favourable operating conditions for production of hydrogen in three different reforming technologies*. In: *Journal of Power Sources* 108 (1-2 2002), S. 213–225. ISSN: 03787753. DOI: 10.1016/S0378-7753(02)00027-7.
- [103] A. Heinzl, B. Vogel und P. Hübner. *Reforming of natural gas—hydrogen generation for small scale stationary fuel cell systems*. In: *Journal of Power Sources* 105 (2 2002), S. 202–207. ISSN: 03787753. DOI: 10.1016/S0378-7753(01)00940-5.
- [104] Rainer Reimert u. a. "Gas Production, 2. Processes," in: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. In: 16 (2012), S. 421–482.
- [105] K. Aasberg-Petersen u. a. *Chapter 4 Synthesis gas production for FT synthesis*. In: *Studies in Surface Science and Catalysis*. Bd. 152. 2004, S. 258–405. ISBN: 9780444513540. DOI: 10.1016/S0167-2991(04)80461-0.
- [106] James P. van Hook. *Methane-Steam Reforming*. In: *Catalysis Reviews* 21 (1 1980), S. 1–51. ISSN: 0161-4940. DOI: 10.1080/03602458008068059.
- [107] S. S. Bharadwaj und Lanny D. Schmidt. *Catalytic partial oxidation of natural gas to syngas*. In: *Fuel Processing Technology* 42 (2-3 1995), S. 109–127. ISSN: 03783820. DOI: 10.1016/0378-3820(94)00098-E.
- [108] Gunther Kolb. *Fuel Processing. For Fuel Cells*. Weinheim: Wiley-VCH, 2008. ISBN: 978-3-527-31581-9.
- [109] Shrikant A. Bhat und Jhuma Sadhukhan. *Process intensification aspects for steam methane reforming. An overview*. In: *AIChE Journal* 55 (2 2009), S. 408–422. ISSN: 0001-1541. DOI: 10.1002/aic.11687.
- [110] Sofia D. Angeli u. a. *State-of-the-art catalysts for CH<sub>4</sub> steam reforming at low temperature*. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 39 (5 2014), S. 1979–1997. ISSN: 03603199. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2013.12.001.
- [111] M. Krumpelt u. a. *Fuel processing for fuel cell systems in transportation and portable power applications*. In: *Catalysis Today* 77 (1-2 2002), S. 3–16. ISSN: 09205861. DOI: 10.1016/S0920-5861(02)00230-4.
- [112] J. SoltanS. Mohammadzadeh und A. Zamaniyan. *Catalyst Shape as a Design Parameter? Optimum Shape for Methane-Steam Reforming Catalyst*. In: *Chemical Engineering Research and Design* 80 (4 2002), S. 383–391. ISSN: 02638762. DOI: 10.1205/026387602317446425.
- [113] Ib Dybkjaer. *Tubular reforming and autothermal reforming of natural gas — an overview of available processes*. In: *Fuel Processing Technology* 42 (2-3 1995), S. 85–107. ISSN: 03783820. DOI: 10.1016/0378-3820(94)00099-F.
- [114] Jens R. Rostrup-Nielsen und John Bøgild Hansen. *Steam Reforming for Fuel Cells*. In: *Fuel cells. Technologies for fuel processing*. Hrsg. von Dushyant Shekhawat, James J. Spivey und D. A. Berry. Amsterdam und Boston: Elsevier, 2011, S. 49–71. DOI: 10.1016/B978-0-444-53563-4.10004-5.
- [115] Xinhai Xu, Xiaotong Liu und Ben Xu. *A survey of nickel-based catalysts and monolithic reformers of the onboard fuel reforming system for fuel cell APU applications*. In: *International Journal of Energy Research* 40 (9 2016), S. 1157–1177. ISSN: 0363907X. DOI: 10.1002/er.3509.
- [116] Eiichi Kikuchi u. a. *Steam Reforming of Hydrocarbons on Noble Metal Catalysts (Part 1)*. In: *Bulletin of The Japan Petroleum Institute* 16 (2 1974), S. 95–98. ISSN: 0582-4656. DOI: 10.1627/jpi1959.16.95.
-

- [117] María A. Nieva u. a. *Steam-methane reforming at low temperature on nickel-based catalysts*. In: *Chemical Engineering Journal* 235 (2014), S. 158–166. ISSN: 13858947. DOI: 10.1016/j.cej.2013.09.030.
- [118] A. Berman, R. K. Karn und M. Epstein. *Kinetics of steam reforming of methane on Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst promoted with Mn oxides*. In: *Applied Catalysis A: General* 282 (1-2 2005), S. 73–83. ISSN: 0926860X. DOI: 10.1016/j.apcata.2004.12.003.
- [119] Shaobin Wang und GaoQing Max Lu. *Catalytic Activities and Coking Characteristics of Oxides-Supported Ni Catalysts for CH<sub>4</sub> Reforming with Carbon Dioxide*. In: *Energy & Fuels* 12 (2 1998), S. 248–256. ISSN: 0887-0624. DOI: 10.1021/ef970092m.
- [120] H. S. Bengaard u. a. *Steam Reforming and Graphite Formation on Ni Catalysts*. In: *Journal of Catalysis* 209 (2 2002), S. 365–384. ISSN: 00219517. DOI: 10.1006/jcat.2002.3579.
- [121] Jens R. Rostrup-Nielsen und L. Christiansen. *Internal steam reforming in fuel cells and alkali poisoning*. In: *Applied Catalysis A: General* 126 (2 1995), S. 381–390. ISSN: 0926860X. DOI: 10.1016/0926-860X(95)00028-3.
- [122] G. Jones u. a. *First principles calculations and experimental insight into methane steam reforming over transition metal catalysts*. In: *Journal of Catalysis* 259 (1 2008), S. 147–160. ISSN: 00219517. DOI: 10.1016/j.jcat.2008.08.003.
- [123] Jens R. Rostrup-Nielsen. *CO<sub>2</sub>-Reforming of Methane over Transition Metals*. In: *Journal of Catalysis* 144 (1 1993), S. 38–49. ISSN: 00219517. DOI: 10.1006/jcat.1993.1312.
- [124] Baitao Li u. a. *Surface modification of Ni catalysts with trace Pt for oxidative steam reforming of methane*. In: *Journal of Catalysis* 245 (1 2007), S. 144–155. ISSN: 00219517. DOI: 10.1016/j.jcat.2006.10.004.
- [125] Joelmir A. C. Dias und José M. Assaf. *Autothermal reforming of methane over Ni/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. The enhancement effect of small quantities of noble metals*. In: *Journal of Power Sources* 130 (1-2 2004), S. 106–110. ISSN: 03787753. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2003.11.053.
- [126] Keiichi Tomishige u. a. *Catalyst Design of Pt-Modified Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst with Flat Temperature Profile in Methane Reforming with CO<sub>2</sub> and O<sub>2</sub>*. In: *Catalysis Letters* 84 (1 2002), S. 69–74. ISSN: 1011372X. DOI: 10.1023/A:1021076601653.
- [127] finanzen.net GmbH, Hrsg. *Aktueller Nickelpreis in Dollar je kg*. 2017. URL: <http://www.finanzen.net/rohstoffe/nickelpreis> (besucht am 05.07.2017).
- [128] GS Management GmbH & Co.KG, Hrsg. *Rutheniumpreis in Euro*. 2017. URL: <http://www.goldseiten.de/kurse/Rutheniumcharts-EUR.php?s=g> (besucht am 05.07.2017).
- [129] finanzen.net GmbH, Hrsg. *Aktueller Rhodiumpreis in Dollar je Feinunze*. 2017. URL: <http://www.finanzen.net/rohstoffe/rhodium> (besucht am 05.07.2017).
- [130] finanzen.net GmbH, Hrsg. *Aktueller Platinpreis in Dollar je Feinunze*. 2017. URL: <http://www.finanzen.net/rohstoffe/platinpreis> (besucht am 05.07.2017).
- [131] Haldor Topsøe A/S, Hrsg. *Steam Reforming Catalysts. R-67-7H*. 9. Jan. 2018.
- [132] K. Aasberg-Petersen u. a. *Natural gas to synthesis gas. Catalysts and catalytic processes*. In: *Journal of Natural Gas Science and Engineering* 3 (2 2011), S. 423–459. ISSN: 18755100. DOI: 10.1016/j.jngse.2011.03.004.
- [133] Weijie Cai u. a. *Hydrogen production from ethanol steam reforming in a micro-channel reactor*. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 35 (3 2010), S. 1152–1159. ISSN: 03603199. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2009.11.104.
- [134] Jae-Hong Ryu u. a. *Ni catalyst wash-coated on metal monolith with enhanced heat-transfer capability for steam reforming*. In: *Journal of Power Sources* 171 (2 2007), S. 499–505. ISSN: 03787753. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2007.05.107.



- 
- [135] Xuli Zhai u. a. *Steam reforming of methane over Ni catalyst in micro-channel reactor*. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 36 (12 2011), S. 7105–7113. ISSN: 03603199. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2011.03.065.
- [136] J. M. Zalc und D. G. Löffler. *Fuel processing for PEM fuel cells. Transport and kinetic issues of system design*. In: *Journal of Power Sources* 111 (1 2002), S. 58–64. ISSN: 03787753. DOI: 10.1016/S0378-7753(02)00269-0.
- [137] Chenxi Cao u. a. *A comparative study of Rh and Ni coated microchannel reactor for steam methane reforming using CFD with detailed chemistry*. In: *Chemical Engineering Science* 137 (2015), S. 276–286. ISSN: 00092509. DOI: 10.1016/j.ces.2015.06.038.
- [138] Jung-Il Yang u. a. *Combined pre-reformer/reformer system utilizing monolith catalysts for hydrogen production*. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 36 (15 2011), S. 8850–8856. ISSN: 03603199. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2011.04.130.
- [139] Y. Wang u. a. *Highly active and stable Rh/MgOAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for methane steam reforming*. In: *Catalysis Today* 98 (4 2004), S. 575–581. ISSN: 09205861. DOI: 10.1016/j.cattod.2004.09.011.
- [140] M. E. Abashar und Said Salah Eldin Elnashaie. *Mathematical modelling of diffusion-reaction, and solution algorithm for complex reaction networks in porous catalyst pellets. Steam reforming of natural gas*. In: *Mathematical and Computer Modelling* 18 (7 1993), S. 85–100. ISSN: 08957177. DOI: 10.1016/0895-7177(93)90060-C.
- [141] Lemnouer Chibane und Brahim Djellouli. *Methane Steam Reforming Reaction Behaviour in a Packed Bed Membrane Reactor*. In: *International Journal of Chemical Engineering and Applications* (2011), S. 147–156. ISSN: 20100221. DOI: 10.7763/IJCEA.2011.V2.93.
- [142] Jianguo Xu und Gilbert F. Froment. *Methane steam reforming. II. Diffusional Limitations and Reactor Simulation*. In: *AIChE Journal* 35 (1 1989), S. 97–103. ISSN: 1547-5905. DOI: 10.1002/aic.690350110.
- [143] Grigorios Pantoleontos, Eustathios S. Kikkinides und Michael C. Georgiadis. *A heterogeneous dynamic model for the simulation and optimisation of the steam methane reforming reactor*. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 37 (21 2012), S. 16346–16358. ISSN: 03603199. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2012.02.125.
- [144] Gilbert F. Froment. *Production of synthesis gas by steam- and CO<sub>2</sub>-reforming of natural gas*. In: *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 163 (1-2 2000), S. 147–156. ISSN: 13811169. DOI: 10.1016/S1381-1169(00)00407-6.
- [145] L. C. Almeida u. a. *Fischer–Tropsch synthesis in microchannels*. In: *Chemical Engineering Journal* 167 (2-3 2011), S. 536–544. ISSN: 13858947. DOI: 10.1016/j.cej.2010.09.091.
- [146] John N. Armor. *The multiple roles for catalysis in the production of H<sub>2</sub>*. In: *Applied Catalysis A: General* 176 (2 1999), S. 159–176. ISSN: 0926860X. DOI: 10.1016/S0926-860X(98)00244-0.
- [147] P. Ferreira–Aparicio, M. J. Benito und J. L. Sanz. *New Trends in Reforming Technologies. From Hydrogen Industrial Plants to Multifuel Microreformers*. In: *Catalysis Reviews* 47 (4 2005), S. 491–588. ISSN: 0161-4940. DOI: 10.1080/01614940500364958.
- [148] Mark W. Smith und Dushyant Shekhawat. *Catalytic Partial Oxidation*. In: *Fuel cells. Technologies for fuel processing*. Hrsg. von Dushyant Shekhawat, James J. Spivey und D. A. Berry. Amsterdam und Boston: Elsevier, 2011, S. 73–128. DOI: 10.1016/B978-0-444-53563-4.10005-7.
- [149] Ke Liu, Chunshan Song und Velu Subramani. *Hydrogen and Syngas Production and Purification Technologies*. English. Hoboken: Wiley, 2009. ISBN: 978-0-471-71975-5.
-

- [150] Pavlos Nikolaidis und Andreas Poullikkas. *A comparative overview of hydrogen production processes*. In: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 67 (2017), S. 597–611. ISSN: 13640321. DOI: 10.1016/j.rser.2016.09.044.
- [151] Patrick D. F. Vernon u. a. *Partial oxidation of methane to synthesis gas*. eng. In: *Catalysis Letters* 6 (1990) (1990), S. 181–186. ISSN: 1011372X.
- [152] I. Tavazzi u. a. *Development of a molecular kinetic scheme for methane partial oxidation over a Rh/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst*. In: *Journal of Catalysis* 241 (1 2006), S. 1–13. ISSN: 00219517. DOI: 10.1016/j.jcat.2006.03.018.
- [153] S Freni, G Calogero und S Cavallaro. *Hydrogen production from methane through catalytic partial oxidation reactions*. In: *Journal of Power Sources* 87 (1 2000), S. 28–38. ISSN: 03787753. DOI: 10.1016/S0378-7753(99)00357-2.
- [154] Kiyoshi Otsuka u. a. *Direct Partial Oxidation of Methane to Synthesis Gas by Cerium Oxide*. In: *Journal of Catalysis* 175 (2 1998), S. 152–160. ISSN: 00219517. DOI: 10.1006/jcat.1998.1985.
- [155] J. Krummenacher. *Catalytic partial oxidation of higher hydrocarbons at millisecond contact times. Decane, hexadecane, and diesel fuel*. In: *Journal of Catalysis* 215 (2 2003), S. 332–343. ISSN: 00219517. DOI: 10.1016/S0021-9517(03)00011-3.
- [156] R. Horn u. a. *Methane catalytic partial oxidation on autothermal Rh and Pt foam catalysts. Oxidation and reforming zones, transport effects, and approach to thermodynamic equilibrium*. In: *Journal of Catalysis* 249 (2 2007), S. 380–393. ISSN: 00219517. DOI: 10.1016/j.jcat.2007.05.011.
- [157] Rashmi Chaubey u. a. *A review on development of industrial processes and emerging techniques for production of hydrogen from renewable and sustainable sources*. In: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 23 (2013), S. 443–462. ISSN: 13640321. DOI: 10.1016/j.rser.2013.02.019.
- [158] Ann M. de Groote und Gilbert F. Froment. *Simulation of the catalytic partial oxidation of methane to synthesis gas*. In: *Applied Catalysis A: General* 138 (2 1996), S. 245–264. ISSN: 0926860X. DOI: 10.1016/0926-860X(95)00299-5.
- [159] Grigorios Kolios, J. Frauhammer und G. Eigenberger. *Autothermal fixed-bed reactor concepts*. In: *Chemical Engineering Science* 55 (24 2000), S. 5945–5967. ISSN: 00092509. DOI: 10.1016/S0009-2509(00)00183-4.
- [160] Xinhai Xu, Peiwen Li und Yuesong Shen. *Small-scale reforming of diesel and jet fuels to make hydrogen and syngas for fuel cells. A review*. In: *Applied Energy* 108 (2013), S. 202–217. ISSN: 03062619. DOI: 10.1016/j.apenergy.2013.03.028.
- [161] Brian C. Michael, Alessandro Donazzi und Lanny D. Schmidt. *Effects of H<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub> addition in catalytic partial oxidation of methane on Rh*. In: *Journal of Catalysis* 265 (1 2009), S. 117–129. ISSN: 00219517. DOI: 10.1016/j.jcat.2009.04.015.
- [162] Daniel J. Haynes und Dushyant Shekhawat. *Oxidative Steam Reforming*. In: *Fuel Cells: Technologies for Fuel Processing*. Elsevier, 2011, S. 129–190. ISBN: 9780444535634. DOI: 10.1016/B978-0-444-53563-4.10006-9.
- [163] S. Ahmed u. a. *Water balance in a polymer electrolyte fuel cell system*. In: *Journal of Power Sources* 112 (2 2002), S. 519–530. ISSN: 03787753. DOI: 10.1016/S0378-7753(02)00452-4.
- [164] A.K Avci, David L. Trimm und Z İlsen Önsan. *Heterogeneous reactor modeling for simulation of catalytic oxidation and steam reforming of methane*. In: *Chemical Engineering Science* 56 (2 2001), S. 641–649. ISSN: 00092509. DOI: 10.1016/S0009-2509(00)00271-2.
- [165] Herng-Shinn Hwang, Ronald M. Heck und Robert M. Yarrington. *Fuel cell electric power production*. US 4522894 A. Engelhard Corporation. 1985.

- [166] Alaric C.W. Koh u. a. *Hydrogen or synthesis gas production via the partial oxidation of methane over supported nickel–cobalt catalysts*. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 32 (6 2007), S. 725–730. ISSN: 03603199. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2006.08.002.
- [167] Wolfgang Ruettinger, Oleg Ilinich und Robert J. Farrauto. *A new generation of water gas shift catalysts for fuel cell applications*. In: *Journal of Power Sources* 118 (1-2 2003), S. 61–65. ISSN: 03787753. DOI: 10.1016/S0378-7753(03)00062-4.
- [168] Jianguo Xu und Gilbert F. Froment. *Methane steam reforming, methanation and water-gas shift. I. Intrinsic kinetics*. In: *AIChE Journal* 35 (1 1989), S. 88–96. ISSN: 1547-5905. DOI: 10.1002/aic.690350109.
- [169] C. Wheeler. *The water–gas-shift reaction at short contact times*. In: *Journal of Catalysis* 223 (1 2004), S. 191–199. ISSN: 00219517. DOI: 10.1016/j.jcat.2004.01.002.
- [170] Chandra Ratnasamy und Jon P. Wagner. *Water Gas Shift Catalysis*. In: *Catalysis Reviews* 51 (3 2009), S. 325–440. ISSN: 0161-4940. DOI: 10.1080/01614940903048661.
- [171] J. Sun u. a. *Noble metal water gas shift catalysis. Kinetics study and reactor design*. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 30 (11 2005), S. 1259–1264. ISSN: 03603199. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2005.02.013.
- [172] T. Liu, V. Geper und Götz Vesper. *Process Intensification Through Heat-Integrated Reactors for High-Temperature Millisecond Contact-Time Catalysis*. In: *Chemical Engineering Research and Design* 83 (6 2005), S. 611–618. ISSN: 02638762. DOI: 10.1205/cherd.05026.
- [173] R. M. Navarro, M. A. Peña und J. L. G. Fierro. *Hydrogen production reactions from carbon feedstocks. Fossil fuels and biomass*. In: *Chemical reviews* 107 (10 2007), S. 3952–3991. ISSN: 0009-2665. DOI: 10.1021/cr0501994. eprint: 17715983.
- [174] A. S. Quiney, Gabriele Germani und Yves Schuurman. *Optimization of a water–gas shift reactor over a Pt/ceria/alumina monolith*. In: *Journal of Power Sources* 160 (2 2006), S. 1163–1169. ISSN: 03787753. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2006.03.019.
- [175] T. Semelsberger und R. Borup. *Fuel effects on start-up energy and efficiency for automotive PEM fuel cell systems*. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 30 (4 2005), S. 425–435. ISSN: 03603199. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2004.11.007.
- [176] Gabriele Germani und Yves Schuurman. *Water-gas shift reaction kinetics over  $\mu$ -structured Pt-/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts*. In: *AIChE Journal* 52 (5 2006), S. 1806–1813. ISSN: 0001-1541. DOI: 10.1002/aic.10764.
- [177] S. Hilaire u. a. *A comparative study of water-gas-shift reaction over ceria supported metallic catalysts*. In: *Applied Catalysis A: General* 215 (1-2 2001), S. 271–278. ISSN: 0926860X. DOI: 10.1016/S0926-860X(01)00535-X.
- [178] Oliver Görke, Peter Pfeifer und Klaus Schubert. *Water gas shift reaction and selective oxidation of CO in microreactors*. In: *Applied Catalysis A: General* 263 (1 2004), S. 11–18. ISSN: 0926860X. DOI: 10.1016/j.apcata.2003.11.036.
- [179] A. A. Phatak u. a. *Kinetics of the water–gas shift reaction on Pt catalysts supported on alumina and ceria*. In: *Catalysis Today* 123 (1-4 2007), S. 224–234. ISSN: 09205861. DOI: 10.1016/j.cattod.2007.02.031.
- [180] Thomas Giroux u. a. *Monolithic structures as alternatives to particulate catalysts for the reforming of hydrocarbons for hydrogen generation*. In: *Applied Catalysis B: Environmental* 56 (1-2 2005), S. 95–110. ISSN: 09263373. DOI: 10.1016/j.apcatb.2004.07.013.
- [181] Anna Lee Y. Tonkovich u. a. *Microchannel reactors for fuel processing applications. I. Water gas shift reactor*. In: *Chemical Engineering Science* 54 (13-14 1999), S. 2947–2951. ISSN: 00092509. DOI: 10.1016/S0009-2509(98)00346-7.

- [182] Byron R. J. Smith, Muruganandam Loganathan und Murthy Shekhar Shantha. *A Review of the Water Gas Shift Reaction Kinetics*. In: *International Journal of Chemical Reactor Engineering* 8 (1 2010). ISSN: 1542-6580. DOI: 10.2202/1542-6580.2238.
- [183] Jens Sehested u. a. *Methanation of CO over nickel. Mechanism and kinetics at high H<sub>2</sub>/CO ratios*. eng. In: *The journal of physical chemistry. B* 109 (6 2005), S. 2432–2438. ISSN: 1520-6106. DOI: 10.1021/jp040239s. eprint: 16851238.
- [184] Zhihong Liu u. a. *Total methanation of syngas to synthetic natural gas over Ni catalyst in a micro-channel reactor*. In: *Fuel* 95 (2012), S. 599–605. ISSN: 00162361. DOI: 10.1016/j.fuel.2011.12.045.
- [185] Gunther Kolb u. a. *Selective oxidations in micro-structured catalytic reactors—For gas-phase reactions and specifically for fuel processing for fuel cells*. In: *Catalysis Today* 120 (1 2007), S. 2–20. ISSN: 09205861. DOI: 10.1016/j.cattod.2006.07.021.
- [186] X. Ouyang u. a. *Preferential oxidation (PrOx) in a thin-film catalytic microreactor. Advantages and limitations*. In: *AIChE Journal* 51 (6 2005), S. 1758–1772. ISSN: 0001-1541. DOI: 10.1002/aic.10438.
- [187] Guangwen Chen u. a. *CO selective oxidation in a microchannel reactor for PEM fuel cell*. In: *Chemical Engineering Journal* 101 (1-3 2004), S. 101–106. ISSN: 13858947. DOI: 10.1016/j.cej.2004.01.020.
- [188] O. H. Laguna u. a. *Preferential oxidation of CO (CO-PROX) over CuOx/CeO<sub>2</sub> coated microchannel reactor*. In: *Catalysis Today* 180 (1 2012), S. 105–110. ISSN: 09205861. DOI: 10.1016/j.cattod.2011.03.024.
- [189] A. Luengnaruemitchai. *Selective catalytic oxidation of CO in the presence of H<sub>2</sub> over gold catalyst*. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 29 (4 2004), S. 429–435. ISSN: 03603199. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2003.10.005.
- [190] M. J. Kahlich, Hubert A. Gasteiger und R. J. Behm. *Kinetics of the Selective CO Oxidation in H<sub>2</sub>-Rich Gas on Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*. In: *Journal of Catalysis* 171 (1 1997), S. 93–105. ISSN: 00219517. DOI: 10.1006/jcat.1997.1781.
- [191] Shigeyuki Kawatsu. *Advanced PEFC development for fuel cell powered vehicles*. In: *Journal of Power Sources* 71 (1 1998), S. 150–155. ISSN: 03787753. DOI: 10.1016/S0378-7753(97)02740-7.
- [192] Robert J. Farrauto. *Low-Temperature Oxidation of Methane*. eng. In: *Science* 337 (6095 2012), S. 659–660. DOI: 10.1126/science.1226310. eprint: 22879495.
- [193] Pio Forzatti, Gianpiero Groppi und Cinzia Cristiani. *Catalytic Combustion*. In: *Handbook of Heterogeneous Catalysis*. Hrsg. von Gerhard Ertl u. a. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008. ISBN: 3527312412. DOI: 10.1002/9783527610044.hetcat0124.
- [194] Gianpiero Groppi, Cinzia Cristiani und Pio Forzatti. *Catalytic Combustion for the Production of Energy*. In: *Catalysis for sustainable energy production*. Hrsg. von Pierluigi Barbaro und Claudio Bianchini. Weinheim und Chichester: Wiley-VCH und John Wiley distributor], 2009, S. 363–392. ISBN: 978-3-527-32095-0.
- [195] Pio Forzatti und Gianpiero Groppi. *Catalytic combustion for the production of energy*. In: *Catalysis Today* 54 (1 1999), S. 165–180. ISSN: 09205861. DOI: 10.1016/S0920-5861(99)00178-9.
- [196] Gregory P. Smith u. a. *GRI-Mech 3.0*. The Gas Research Institute. 8.01.2018. URL: [http://www.me.berkeley.edu/gri\\_mech/](http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/).
- [197] Olaf Deutschmann. *Modeling and Simulation of Heterogeneous Catalytic Reactions*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2011. ISBN: 9783527639878. DOI: 10.1002/9783527639878.



- 
- [198] Dionisios G. Vlachos. *Reduction of detailed kinetic mechanisms for ignition and extinction of premixed hydrogen/air flames*. In: *Chemical Engineering Science* 51 (16 1996), S. 3979–3993. ISSN: 00092509. DOI: 10.1016/0009-2509(96)00239-4.
- [199] Jurgen Warnatz u. a. *A model of elementary chemistry and fluid mechanics in the combustion of hydrogen on platinum surfaces*. In: *Combustion and Flame* 96 (1994), S. 93–406. ISSN: 00102180.
- [200] John M. Simmie. *Detailed chemical kinetic models for the combustion of hydrocarbon fuels*. In: *Progress in Energy and Combustion Science* 29 (6 2003), S. 599–634. ISSN: 03601285. DOI: 10.1016/S0360-1285(03)00060-1.
- [201] N. M. Marinov, Charles K. Westbrook und W. J. Pitz. *Detailed and global chemical kinetics model for hydrogen*. Washington, D.C. und Oak Ridge, Tenn.: United States. Dept. of Energy und Distributed by the Office of Scientific and Technical Information, U.S. Dept. of Energy, 1995.
- [202] P. Aghalayam u. a. *A C1 mechanism for methane oxidation on platinum*. In: *Journal of Catalysis* 213 (1 2003), S. 23–38. ISSN: 00219517. DOI: 10.1016/S0021-9517(02)00045-3.
- [203] Young K. Park, Pierre-André Bui und Dionisios G. Vlachos. *Operation regimes in catalytic combustion. H<sub>2</sub>/ Air Mixtures near Pt*. In: *AIChE Journal* 44 (9 1998), S. 2035–2043. ISSN: 1547-5905. DOI: 10.1002/aic.690440911.
- [204] Franz Joos. *Technische Verbrennung. Verbrennungstechnik, Verbrennungsmodellierung, Emissionen ; mit 65 Tabellen*. Berlin [u.a.]: Springer, 2006. ISBN: 3-540-34333-4.
- [205] Charles K. Westbrook. *Chemical kinetics of hydrocarbon ignition in practical combustion systems*. In: *Proceedings of the Combustion Institute* 28 (2 2000), S. 1563–1577. ISSN: 15407489. DOI: 10.1016/S0082-0784(00)80554-8.
- [206] D. G. Vlachos. *Homogeneous-heterogeneous oxidation reactions over platinum and inert surfaces*. In: *Chemical Engineering Science* 51 (10 1996), S. 2429–2438. ISSN: 00092509. DOI: 10.1016/0009-2509(96)00099-1.
- [207] A. A. Konnov, G. Colson und J. de Ruyck. *NO formation rates for hydrogen combustion in stirred reactors*. In: *Fuel* 80 (1 2001), S. 49–65. ISSN: 00162361. DOI: 10.1016/S0016-2361(00)00060-0.
- [208] D. G. Norton und Dionisios G. Vlachos. *Combustion characteristics and flame stability at the microscale. A CFD study of premixed methane/air mixtures*. In: *Chemical Engineering Science* 58 (21 2003), S. 4871–4882. ISSN: 00092509. DOI: 10.1016/j.ces.2002.12.005.
- [209] S. Raimondeau u. a. *Modeling of high-temperature microburners*. In: *Proceedings of the Combustion Institute* 29 (1 2002), S. 901–907. ISSN: 15407489. DOI: 10.1016/S1540-7489(02)80114-6.
- [210] Symeon Karagiannidis u. a. *Hetero-/homogeneous combustion and stability maps in methane-fueled catalytic microreactors*. In: *Proceedings of the Combustion Institute* 31 (2 2007), S. 3309–3317. ISSN: 15407489. DOI: 10.1016/j.proci.2006.07.121.
- [211] Junjie Chen, Xuhui Gao und Deguang Xu. *Stability limits and chemical quenching of methane–air flame in plane micro-channels with different walls*. In: *RSC Advances* 5 (49 2015), S. 39375–39383. ISSN: 2046-2069. DOI: 10.1039/C5RA02813B.
- [212] Yu Saiki, Yong Fan und Yuji Suzuki. *Radical quenching of metal wall surface in a methane-air premixed flame*. In: *Combustion and Flame* 162 (10 2015), S. 4036–4045. ISSN: 00102180. DOI: 10.1016/j.combustflame.2015.07.043.
- [213] Humphry Davy. *On the Fire-Damp of Coal Mines, and on Methods of Lighting the Mines So as to Prevent Its Explosion*. In: *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* 106 (0 1816), S. 1–22. ISSN: 0261-0523. DOI: 10.1098/rstl.1816.0001.
- [214] Humphry Davy. *Some researches on flame*. [London], 1817.

- [215] Charles K. Westbrook und Frederick L. Dryer. *Simplified Reaction Mechanisms for the Oxidation of Hydrocarbon Fuels in Flames*. In: *Combustion Science and Technology* 27 (1-2 1981), S. 31–43. ISSN: 0010-2202. DOI: 10.1080/00102208108946970.
- [216] Lin Wang u. a. *Comparison of Different Global Combustion Mechanisms Under Hot and Diluted Oxidation Conditions*. In: *Combustion Science and Technology* 184 (2 2012), S. 259–276. ISSN: 0010-2202. DOI: 10.1080/00102202.2011.635612.
- [217] W. P. Jones und R. P. Lindstedt. *Global reaction schemes for hydrocarbon combustion*. In: *Combustion and Flame* 73 (3 1988), S. 233–249. ISSN: 00102180. DOI: 10.1016/0010-2180(88)90021-1.
- [218] Terence P. Coffee. *Comment On Simplified Reaction Mechanisms by Oxidation of Hydrocarbon Fuels in Flames by C. K. Westbrook and F. T. Dryer*. In: *Combustion Science and Technology* 43 (5-6 1985), S. 333–339. ISSN: 0010-2202. DOI: 10.1080/00102208508947015.
- [219] D. Fernández-Galisteo u. a. *One-step reduced kinetics for lean hydrogen–air deflagration*. In: *Combustion and Flame* 156 (5 2009), S. 985–996. ISSN: 00102180. DOI: 10.1016/j.combustflame.2008.10.009.
- [220] Ravi Prasad, Lawrence A. Kennedy und Eli Ruckenstein. *Catalytic Combustion*. In: *Catalysis Reviews* 26 (1 1984), S. 1–58. ISSN: 0161-4940. DOI: 10.1080/01614948408078059.
- [221] David L. Trimm. *Catalytic combustion (review)*. In: *Applied Catalysis* 7 (3 1983), S. 249–282. ISSN: 01669834. DOI: 10.1016/0166-9834(83)80027-X.
- [222] N.E. Fernandes, Y.K. Park und D.G. Vlachos. *The autothermal behavior of platinum catalyzed hydrogen oxidation. Experiments and modeling*. In: *Combustion and Flame* 118 (1 1999), S. 164–178. ISSN: 00102180. DOI: 10.1016/S0010-2180(98)00162-X.
- [223] S. A. Lloyd und F. J. Weinberg. *A burner for mixtures of very low heat content*. In: *Nature* 251 (5470 1974), S. 47–49. ISSN: 0028-0836. DOI: 10.1038/251047a0.
- [224] Laetitia Urfels u. a. *Complete Oxidation of Methane at Low Temperature over Pt Catalysts Supported on High Surface Area SnO<sub>2</sub>*. In: *Topics in Catalysis* 30/31 (2004), S. 427–432. ISSN: 1022-5528. DOI: 10.1023/B:TOCA.0000029785.34330.57.
- [225] Junhu Zhou u. a. *Combustion of hydrogen–air in catalytic micro-combustors made of different material*. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 34 (8 2009), S. 3535–3545. ISSN: 03603199. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2009.01.032.
- [226] Gianpiero Groppi, Enrico Tronconi und Pio Forzatti. *Mathematical Models of Catalytic Combustors*. In: *Catalysis Reviews* 41 (2 1999), S. 227–254. ISSN: 0161-4940. DOI: 10.1080/01614949909353780.
- [227] Jihad Ahmad Badra und Assaad R. Masri. *Catalytic combustion of selected hydrocarbon fuels on platinum. Reactivity and hetero–homogeneous interactions*. In: *Combustion and Flame* 159 (2 2012), S. 817–831. ISSN: 00102180. DOI: 10.1016/j.combustflame.2011.08.026.
- [228] M. H. Akbari, M. Andisheh Tadbir und A. H. Shafian Ardakani. *Low-NO<sub>x</sub> Catalytic Combustion of Hydrogen*. Famagusta, N. Cyprus, September 15-17, 2010.
- [229] S. Cimino u. a. *Effect of catalyst formulation (Rh, Rh & Pt) on the performance of a natural gas hybrid catalytic burner*. In: *Catalysis Today* 171 (1 2011), S. 72–78. ISSN: 09205861. DOI: 10.1016/j.cattod.2011.02.018.
- [230] Götz Vesper und Lanny D. Schmidt. *Ignition and extinction in the catalytic oxidation of hydrocarbons over platinum*. In: *AIChE Journal* 42 (4 1996), S. 1077–1087. ISSN: 0001-1541. DOI: 10.1002/aic.690420418.
- [231] D. W. Kuhn. *The reaction between hydrogen and oxygen by catalysis and the thermal reaction*. Oak Ridge, Tennessee: Oak Ridge National Laboratory, 1952.

- [232] V. A. Kirillov u. a. *Modeling of a heat-coupled catalytic reactor with co-current oxidation and conversion flows*. In: *Chemical Engineering Journal* 134 (1-3 2007), S. 131–137. ISSN: 13858947. DOI: 10.1016/j.cej.2007.03.050.
- [233] R.W. Schefer. *Catalyzed combustion of H<sub>2</sub>/air mixtures in a flat plate boundary layer: II. Numerical model*. In: *Combustion and Flame* (1982), S. 171–190. ISSN: 00102180. DOI: 10.1016/0010-2180(82)90043-8.
- [234] L. Ma, David L. Trimm und C. Jiang. *The design and testing of an autothermal reactor for the conversion of light hydrocarbons to hydrogen I. The kinetics of the catalytic oxidation of light hydrocarbons*. In: *Applied Catalysis A: General* 138 (2 1996), S. 275–283. ISSN: 0926860X. DOI: 10.1016/0926-860X(95)00301-0.
- [235] David L. Trimm und Chi-Wai Lam. *The combustion of methane on platinum—alumina fibre catalysts—I*. In: *Chemical Engineering Science* 35 (6 1980), S. 1405–1413. ISSN: 00092509. DOI: 10.1016/0009-2509(80)85134-7.
- [236] Yang Wang u. a. *Combustion of hydrogen-air in micro combustors with catalytic Pt layer*. In: *Energy Conversion and Management* 51 (6 2010), S. 1127–1133. ISSN: 01968904. DOI: 10.1016/j.enconman.2009.12.021.
- [237] R. J. Farrauto u. a. *Catalytic chemistry of supported palladium for combustion of methane*. In: *Applied Catalysis A: General* 81 (2 1992), S. 227–237. ISSN: 0926860X. DOI: 10.1016/0926-860X(92)80095-T.
- [238] Zhenhua Li und Gar B. Hoflund. *A Review on Complete Oxidation of Methane at Low Temperatures*. In: *Journal of Natural Gas Chemistry* 12 (2003), S. 153–160. ISSN: 10039953.
- [239] Aiguo Liu u. a. *Experimental study of CH<sub>4</sub> catalytic combustion on various catalysts*. In: *Journal of Power Technologies* 93 (3 2013), S. 142–148.
- [240] Joo H. Lee und David L. Trimm. *Catalytic combustion of methane*. In: *Fuel Processing Technology* 42 (2-3 1995), S. 339–359. ISSN: 03783820. DOI: 10.1016/0378-3820(94)00091-7.
- [241] Dragos Ciuparu u. a. *Catalytic Combustion of Methane over Palladium based Catalysts*. In: *Catalysis Reviews* 44 (4 2002), S. 593–649. ISSN: 0161-4940. DOI: 10.1081/CR-120015482.
- [242] Rahman Gholami, Mina Alyani und Kevin Smith. *Deactivation of Pd Catalysts by Water during Low Temperature Methane Oxidation Relevant to Natural Gas Vehicle Converters*. In: *Catalysts* 5 (2 2015), S. 561–594. ISSN: 2073-4344. DOI: 10.3390/catal5020561.
- [243] Paola Castellazzi u. a. *Activation process of Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for CH<sub>4</sub> combustion by reduction/oxidation cycles in CH<sub>4</sub>-containing atmosphere*. In: *Journal of Catalysis* 275 (2 2010), S. 218–227. ISSN: 00219517. DOI: 10.1016/j.jcat.2010.07.028.
- [244] W. Ibashi, G. Groppi und P. Forzatti. *Kinetic measurements of CH<sub>4</sub> combustion over a 10% PdO/ZrO<sub>2</sub> catalyst using an annular flow microreactor*. In: *Catalysis Today* 83 (1-4 2003), S. 115–129. ISSN: 09205861. DOI: 10.1016/S0920-5861(03)00221-9.
- [245] Jon G. McCarty. *Kinetics of PdO combustion catalysis*. In: *Catalysis Today* 26 (3-4 1995), S. 283–293. ISSN: 09205861. DOI: 10.1016/0920-5861(95)00150-7.
- [246] Marcus F. M. Zwinkels u. a. *Catalytic Materials for High-Temperature Combustion*. In: *Catalysis Reviews* 35 (3 1993), S. 319–358. ISSN: 0161-4940. DOI: 10.1080/01614949308013910.
- [247] Olaf Deutschmann u. a. *Hydrogen assisted catalytic combustion of methane on platinum*. In: *Catalysis Today* 59 (1-2 2000), S. 141–150. ISSN: 09205861. DOI: 10.1016/S0920-5861(00)00279-0.
- [248] O. Deutschmann u. a. *Numerical modeling of catalytic ignition*. In: *Symposium (International) on Combustion* 26 (1 1996), S. 1747–1754. ISSN: 00820784. DOI: 10.1016/S0082-0784(96)80400-0.

- [249] Young K. Park, Preeti Aghalayam und Dionisios G. Vlachos. *A Generalized Approach for Predicting Coverage-Dependent Reaction Parameters of Complex Surface Reactions. Application to H<sub>2</sub> Oxidation over Platinum*. In: *The Journal of Physical Chemistry A* 103 (40 1999), S. 8101–8107. ISSN: 1089-5639. DOI: 10.1021/jp9916485.
- [250] Jeffrey F. Kramer, Seyed-A. S. Reihani und Gregory S. Jackson. *Low-temperature combustion of hydrogen on supported Pd catalysts*. In: *Proceedings of the Combustion Institute* 29 (1 2002), S. 989–996. ISSN: 15407489. DOI: 10.1016/S1540-7489(02)80125-0.
- [251] Canan Karakaya und Olaf Deutschmann. *Kinetics of hydrogen oxidation on Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts studied in a stagnation-flow reactor*. In: *Chemical Engineering Science* 89 (2013), S. 171–184. ISSN: 00092509. DOI: 10.1016/j.ces.2012.11.004.
- [252] Paloma Hurtado u. a. *Development of a kinetic model for the oxidation of methane over Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> at dry and wet conditions*. In: *Applied Catalysis B: Environmental* 51 (4 2004), S. 229–238. ISSN: 09263373. DOI: 10.1016/j.apcatb.2004.03.006.
- [253] Pierluigi S. Barbato, G. Landi und G. Russo. *Catalytic combustion of CH<sub>4</sub>–H<sub>2</sub>–CO mixtures at pressure up to 10bar*. In: *Fuel Processing Technology* 107 (2013), S. 147–154. ISSN: 03783820. DOI: 10.1016/j.fuproc.2012.08.024.
- [254] S. Cimino u. a. *CO, H<sub>2</sub> or C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> assisted catalytic combustion of methane over supported LaMnO<sub>3</sub> monoliths*. In: *Catalysis Today* 83 (1-4 2003), S. 33–43. ISSN: 09205861. DOI: 10.1016/S0920-5861(03)00214-1.
- [255] D. G. Norton und Dionisios G. Vlachos. *Hydrogen assisted self-ignition of propane/air mixtures in catalytic microburners*. In: *Proceedings of the Combustion Institute* 30 (2 2005), S. 2473–2480. ISSN: 15407489. DOI: 10.1016/j.proci.2004.08.188.
- [256] Yongsheng Zhang u. a. *Effects of hydrogen addition on methane catalytic combustion in a microtube*. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 32 (9 2007), S. 1286–1293. ISSN: 03603199. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2006.07.023.
- [257] Junjie Chen, Xuhui Gao und Deguang Xu. *Kinetic effects of hydrogen addition on the catalytic self-ignition of methane over platinum in micro-channels*. In: *Chemical Engineering Journal* 284 (2016), S. 1028–1034. ISSN: 13858947.
- [258] David L. Trimm. *Materials selection and design of high temperature catalytic combustion units*. In: *Catalysis Today* 26 (3-4 1995), S. 231–238. ISSN: 09205861. DOI: 10.1016/S0920-5861(95)00144-1.
- [259] F.H. Ribeiro, M. Chow und R.A. Dallabetta. *Kinetics of the Complete Oxidation of Methane over Supported Palladium Catalysts*. In: *Journal of Catalysis* 146 (2 1994), S. 537–544. ISSN: 00219517. DOI: 10.1006/jcat.1994.1092.
- [260] Abhaya K. Datye u. a. *Catalyst microstructure and methane oxidation reactivity during the Pd↔PdO transformation on alumina supports*. In: *Applied Catalysis A: General* 198 (1-2 2000), S. 179–196. ISSN: 0926860X. DOI: 10.1016/S0926-860X(99)00512-8.
- [261] Calvin H. Bartholomew und Robert J. Farrauto. *Fundamentals of industrial catalytic processes*. Hoboken, N.J.: Wiley, 2006. ISBN: 0471457132.
- [262] T.V Choudhary, S. Banerjee und V.R Choudhary. *Catalysts for combustion of methane and lower alkanes*. In: *Applied Catalysis A: General* 234 (1-2 2002), S. 1–23. ISSN: 0926860X. DOI: 10.1016/S0926-860X(02)00231-4.
- [263] Patrick Gélin und Michel Primet. *Complete oxidation of methane at low temperature over noble metal based catalysts. A review*. In: *Applied Catalysis B: Environmental* 39 (1 2002), S. 1–37. ISSN: 09263373. DOI: 10.1016/S0926-3373(02)00076-0.



- 
- [264] R. E. Hayes und S. T. Kolaczowski. *Introduction to catalytic combustion*. Amsterdam: Gordon and Breach Science Publishers, 1997. ISBN: 9056990926.
- [265] Anna-Karin Jannasch u. a. *Development of a novel catalytic burner for natural gas combustion for gas stove and cooking plate applications*. In: *Catalysis Today* 117 (4 2006), S. 433–437. ISSN: 09205861. DOI: 10.1016/j.cattod.2006.06.020.
- [266] Wolfgang Ehrfeld, Hrsg. *Microreaction Technology: Industrial Prospects*. Berlin, Heidelberg: Springer, 2000. ISBN: 978-3-642-64104-6. DOI: 10.1007/978-3-642-59738-1.
- [267] Liubov Kiwi-Minsker und Albert Renken. *Microstructured reactors for catalytic reactions*. In: *Catalysis Today* 110 (1-2 2005), S. 2–14. ISSN: 09205861. DOI: 10.1016/j.cattod.2005.09.011.
- [268] Gunther Kolb und Volker Hessel. *Micro-structured reactors for gas phase reactions*. In: *Chemical Engineering Journal* 98 (1-2 2004), S. 1–38. ISSN: 13858947. DOI: 10.1016/j.cej.2003.10.005.
- [269] Albert Renken und Liubov Kiwi-Minsker. *Microstructured Catalytic Reactors*. In: *Advances in Catalysis. Volume 53*. Bd. 53. *Advances in Catalysis*. Elsevier, 2010, S. 47–122. ISBN: 9780123808523. DOI: 10.1016/S0360-0564(10)53002-5.
- [270] Klavs F. Jensen. *Flow chemistry-Microreaction technology comes of age*. In: *AIChE Journal* 63 (3 2017), S. 858–869. ISSN: 0001-1541. DOI: 10.1002/aic.15642.
- [271] Patrick L. Mills, David J. Quiram und James F. Ryley. *Microreactor technology and process miniaturization for catalytic reactions—A perspective on recent developments and emerging technologies*. In: *Chemical Engineering Science* 62 (24 2007), S. 6992–7010. ISSN: 00092509. DOI: 10.1016/j.ces.2007.09.021.
- [272] D. M. Roberge u. a. *Microreactor Technology. A Revolution for the Fine Chemical and Pharmaceutical Industries?* In: *Chemical Engineering & Technology* 28 (3 2005), S. 318–323. ISSN: 09307516. DOI: 10.1002/ceat.200407128.
- [273] O. Wörz u. a. *Microreactors – A New Efficient Tool for Reactor Development*. In: *Chemical Engineering & Technology* 24 (2 2001), S. 138. ISSN: 09307516. DOI: 10.1002/1521-4125(200102)24:2<138::AID-CEAT138>3.0.CO;2-C.
- [274] Iris Gerken, Juergen J. Brandner und Roland Dittmeyer. *Heat transfer enhancement with gas-to-gas micro heat exchangers*. In: *Applied Thermal Engineering* 93 (2016), S. 1410–1416. ISSN: 13594311. DOI: 10.1016/j.applthermaleng.2015.08.098.
- [275] E. Klemm u. a. *Microstructured Reactors in Heterogenous Catalysis*. In: *Chemical Engineering & Technology* 30 (12 2007), S. 1615–1621. ISSN: 09307516. DOI: 10.1002/ceat.200700311.
- [276] D. A. Reay, C. Ramshaw und Adam Harvey. *Process intensification. Engineering for efficiency, sustainability and flexibility*. Second edition. *Isotopes in Organic Chemistry*. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2013. ISBN: 9780080983059.
- [277] M. Zanfir und Asterios Gavriilidis. *Catalytic combustion assisted methane steam reforming in a catalytic plate reactor*. In: *Chemical Engineering Science* 58 (17 2003), S. 3947–3960. ISSN: 00092509. DOI: 10.1016/S0009-2509(03)00279-3.
- [278] Yong Men u. a. *A complete miniaturized microstructured methanol fuel processor/fuel cell system for low power applications*. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 33 (4 2008), S. 1374–1382. ISSN: 03603199. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2007.12.024.
- [279] Xinhai Yu u. a. *On-board production of hydrogen for fuel cells over Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst coating in a micro-channel reactor*. In: *Journal of Power Sources* 150 (2005), S. 57–66. ISSN: 03787753. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2005.02.027.
- [280] U. Izquierdo u. a. *Hydrogen production from methane and natural gas steam reforming in conventional and microreactor reaction systems*. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 37 (8 2012), S. 7026–7033. ISSN: 03603199. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2011.11.048.
-

- 
- [281] P. K. Mishra u. a. *Mechanical Micromanufacturing: An Overview*. In: *Microfluidics and Microfabrication*. Hrsg. von Suman Chakraborty. Boston, MA: Springer US, 2010, S. 265–281. ISBN: 978-1-4419-1542-9. DOI: 10.1007/978-1-4419-1543-6\_6.
- [282] Juergen J. Brandner u. a. *Microstructure devices for efficient heat transfer*. In: *Microgravity Science and Technology* 19 (3-4 2007), S. 41–43. ISSN: 0938-0108. DOI: 10.1007/BF02915746.
- [283] J. M. Redenius, Lanny D. Schmidt und Olaf Deutschmann. *Millisecond catalytic wall reactors. I. Radiant burner*. In: *AIChE Journal* 47 (5 2001), S. 1177–1184. ISSN: 0001-1541. DOI: 10.1002/aic.690470523.
- [284] K. Venkataraman, J. M. Redenius und Lanny D. Schmidt. *Millisecond catalytic wall reactors. Dehydrogenation of ethane*. In: *Chemical Engineering Science* 57 (13 2002), S. 2335–2343. ISSN: 00092509. DOI: 10.1016/S0009-2509(02)00132-X.
- [285] Tobias Baier und Gunther Kolb. *Temperature control of the water gas shift reaction in microstructured reactors*. In: *Chemical Engineering Science* 62 (17 2007), S. 4602–4611. ISSN: 00092509. DOI: 10.1016/j.ces.2007.04.047.
- [286] Anton R. Dubrovskiy u. a. *A microstructured reactor/heat-exchanger for the water–gas shift reaction operated in the 533–673K range*. In: *Catalysis Today* 147 (2009), S198–S203. ISSN: 09205861. DOI: 10.1016/j.cattod.2009.07.037.
- [287] Gerhard Pahl und Wolfgang Beitz. *Konstruktionslehre. Grundlagen erfolgreicher Produktentwicklung ; Methoden und Anwendung*. Berlin: Springer, 2007. ISBN: 3-540-34060-2.
- [288] Eckhart Blaß. *Entwicklung verfahrenstechnischer Prozesse. Mit 59 Tabellen*. Berlin: Springer, 1997. ISBN: 3540618236.
- [289] Viessmann Werke GmbH & Co. KG, Hrsg. *Fachwissen Solarthermie: Auslegung*. 2017. URL: <https://www.viessmann.de/de/wohngebaeude/fachwissen-solarthermie/fachwissen-solarthermie-auslegung.html> (besucht am 18.09.2017).
- [290] Verband der Schweizerischen Gasindustrie, Hrsg. *BHKW – richtig Einbinden. Im Leistungsbereich von 20 – 100 kWel*. 2013. URL: [www.erdgas.ch](http://www.erdgas.ch) (besucht am 17.05.2017).
- [291] Bodo Linnhoff und E. Hindmarsh. *The pinch design method for heat exchanger networks*. In: *Chemical Engineering Science* 38 (5 1983), S. 745–763. ISSN: 00092509. DOI: 10.1016/0009-2509(83)80185-7.
- [292] Bodo Linnhoff und Walter Lenz. *Wärme-Integration und Prozeßoptimierung*. In: *Chemie Ingenieur Technik* 59 (11 1987), S. 851–857. ISSN: 1522-2640. DOI: 10.1002/cite.330591106.
- [293] Ibrahim Dincer und Marc A. Rosen. *Exergy. Energy, environment and sustainable development*. Oxford: Elsevier, 2013. ISBN: 978-0080970899.
- [294] Alexandros Arsalis, Mads P. Nielsen und Søren K. Kær. *Modeling and off-design performance of a 1kW<sub>e</sub> HT-PEMFC (high temperature-proton exchange membrane fuel cell)-based residential micro-CHP (combined-heat-and-power) system for Danish single-family households*. In: *Energy* 36 (2 2011), S. 993–1002. ISSN: 03605442. DOI: 10.1016/j.energy.2010.12.009.
- [295] Alexandros Arsalis, Mads P. Nielsen und Søren K. Kær. *Modeling and parametric study of a 1kW<sub>e</sub> HT-PEMFC-based residential micro-CHP system*. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 36 (8 2011), S. 5010–5020. ISSN: 03603199. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2011.01.121.
- [296] Marvin Minsky. *Semantic information processing*. Cambridge, Mass.: MIT Press, 1968. ISBN: 9780262130448.
- [297] Inc. Matros Technologies. *Steam Reforming Catalysts. Products overview, operating experience and performance comparison*. Hrsg. von Inc. Matros Technologies. 2004.

- 
- [298] G. A. Deluga u. a. *Renewable hydrogen from ethanol by autothermal reforming*. eng. In: *Science (New York, N.Y.)* 303 (5660 2004), S. 993–997. ISSN: 0036-8075. DOI: 10.1126/science.1093045. eprint: 14963325.
- [299] Jung Geun Seo u. a. *Impurity effect on proton exchange membrane fuel cell*. In: *2007 International Forum on Strategic Technology*. 2007 International Forum on Strategic Technology (Mongolia). IEEE, 2007, S. 484–487. ISBN: 978-1-4244-3589-0. DOI: 10.1109/IFOST.2007.4798637.
- [300] K. Narusawa. *Deterioration in fuel cell performance resulting from hydrogen fuel containing impurities. Poisoning effects by CO, CH<sub>4</sub>, HCHO and HCOOH*. In: *JSAE Review* 24 (1 2003), S. 41–46. ISSN: 03894304. DOI: 10.1016/S0389-4304(02)00239-4.
- [301] Bodo Linnhoff und Vimal Sahdev. *Pinch Technology*. In: *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*. Hrsg. von Fritz Ullmann. 7th ed. [Hoboken, N.J.]: John Wiley & Sons, 2005-. ISBN: 3527306730.
- [302] Martin Zogg. *Einführung in die Prozessintegration*. 1997. DOI: 10.5169/seals-79304.
- [303] *VDI-Wärmeatlas. 11., bearbeitete und erweiterte Auflage*. Berlin, Heidelberg: Springer, 2013. ISBN: 978-3-642-19980-6. DOI: 10.1007/978-3-642-19981-3.
- [304] Masoud Rokni. *Introduction to Pinch Technology*. Hrsg. von Technical University of Denmark. Lyngby, 2016.
- [305] Robin Smith. *Chemical process design. For the efficient use of resources and reduced environmental impact*. 2nd ed. Chichester: Wiley, 2003. ISBN: 0471486809.
- [306] Linnhoff March, Hrsg. *Introduction to Pinch Technology*. Cheshire, 1998.
- [307] Mahmoud M. El-Halwagi. *Process integration*. Amsterdam: Elsevier Academic Press, 2006. ISBN: 0123705320.
- [308] H. R. Sankey. *The Thermal Efficiency of Steam-Engines*. In: *Minutes of the Proceedings of the Institution of Civil Engineers* 125 (1896), S. 182–212. ISSN: 1753-7843. DOI: 10.1680/imotp.1896.19564.
- [309] Julien Godat und Francois Marechal. *Optimization of a fuel cell system using process integration techniques*. In: *Journal of Power Sources* 118 (1-2 2003), S. 411–423. ISSN: 03787753. DOI: 10.1016/S0378-7753(03)00107-1.
- [310] Jiao Lei u. a. *Heat integration and optimization of hydrogen production for a 1kW low-temperature proton exchange membrane fuel cell*. In: *Chemical Engineering Science* 123 (2015), S. 81–91. ISSN: 00092509. DOI: 10.1016/j.ces.2014.10.036.
- [311] Wolfgang Fratzscher und Jürgen Beyer. *Stand und Tendenzen bei der Anwendung und Weiterentwicklung des Exergiebegriffs*. In: *Chemische Technik* 33 (1 1981), S. 1–10.
- [312] G. Alefeld. *Probleme mit der Exergie*. In: *Brennstoff Wärme Kraft* 40 (3 1988), S. 72–80.
- [313] Hans Dieter Baehr und Karl Stephan. *Wärme- und Stoffübertragung*. Berlin, Heidelberg: Springer, 2016. ISBN: 978-3-662-49676-3.
- [314] Manfred J. Hampe. *Skript Thermische Verfahrenstechnik III. Höhere Stoffübertragung*. Darmstadt, 2017.
- [315] Francis A. L. Dullien. *Porous media. Fluid transport and pore structure*. London: Acad. Press, 1992. ISBN: 0122236513.
- [316] COMSOL, Hrsg. *Chemical Reaction Engineering Module. User's Guide V5.1*. 2015.
- [317] Vafai Kambiz. *Handbook of Porous Media*. 2nd ed., revised, New edition. Abingdon und Florence: Taylor & Francis Group, 2005. ISBN: 978-0-8247-2747-5.
-

- 
- [318] Bruce E. Poling, John M. Prausnitz und John P. O'Connell. *The properties of gases and liquids* Bruce E. Poling ; John M. Prausnitz ; John P. O'Connell. Boston: McGraw-Hill, 2001. ISBN: 0-07-011682-2.
- [319] Seung Won Jeon u. a. *Optimization of a counter-flow microchannel reactor using hydrogen assisted catalytic combustion for steam reforming of methane*. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 39 (12 2014), S. 6470–6478. ISSN: 03603199. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2014.02.012.
- [320] O. L. Ding und S. H. Chan. *Water–gas shift reaction – A 2-D modeling approach*. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 33 (16 2008), S. 4325–4336. ISSN: 03603199. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2008.05.087.
- [321] Raweewan Klaewkla, Matthias Arend und F. Wolfgang. *A Review of Mass Transfer Controlling the Reaction Rate in Heterogeneous Catalytic Systems*. In: *Supercritical Fluid Application in Food and Bioprocess Technology*. Hrsg. von K. Khosravi-Darani und M. R. Mozafari. INTECH Open Access Publisher, 2011. ISBN: 978-953-307-636-2. DOI: 10.5772/22962.
- [322] Mark E. Davis und Robert J. Davis. *Fundamentals of chemical reaction engineering*. International ed. McGraw-Hill chemical engineering series. Boston: McGraw-Hill, 2003. ISBN: 0-07-245007-X.
- [323] Ding-Wen Chung u. a. *Validity of the Bruggeman relation for porous electrodes*. In: *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering* 21 (7 2013), S. 074009. ISSN: 0965-0393. DOI: 10.1088/0965-0393/21/7/074009.
- [324] Christoph Sprung, Bjørnar Arstad und Unni Olsbye. *Methane Steam Reforming over a Ni/Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Model Catalyst-Kinetics*. In: *ChemCatChem* 6 (7 2014), S. 1969–1982. ISSN: 18673880. DOI: 10.1002/cctc.201402017.
- [325] Zeynep Ilgen Önsan. *Catalytic Processes for Clean Hydrogen Production from Hydrocarbons*. In: *Turkish Journal of Chemistry* 31 (2007), S. 531–550.
- [326] M. Zeppieri u. a. *Kinetic of methane steam reforming reaction over nickel- and rhodium-based catalysts*. In: *Applied Catalysis A: General* 387 (1-2 2010), S. 147–154. ISSN: 0926860X. DOI: 10.1016/j.apcata.2010.08.017.
- [327] Myalelo Nomnqa, Daniel Ikhu-Omoregbe und Ademola Rabi. *Parametric Analysis of a High Temperature PEM Fuel Cell Based Microcogeneration System*. In: *International Journal of Chemical Engineering* 2016 (2016), S. 1–14. DOI: 10.1155/2016/4596251.
- [328] Parham Sadooghi und Reinhard Rauch. *Pseudo heterogeneous modeling of catalytic methane steam reforming process in a fixed bed reactor*. In: *Journal of Natural Gas Science and Engineering* 11 (2013), S. 46–51. ISSN: 18755100. DOI: 10.1016/j.jngse.2012.12.002.
- [329] V. L. Barrio u. a. *Reactor modeling to simulate catalytic partial oxidation and steam reforming of methane. Comparison of temperature profiles and strategies for hot spot minimization*. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 32 (10-11 2007), S. 1421–1428. ISSN: 03603199. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2006.10.022.
- [330] S. Z. Abbas, Valerie Dupont und T. Mahmud. *Kinetics study and modelling of steam methane reforming process over a NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst in an adiabatic packed bed reactor*. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 42 (5 2017), S. 2889–2903. ISSN: 03603199. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2016.11.093.
- [331] Bruno Moura Cruz und Jornandes Dias da Silva. *A two-dimensional mathematical model for the catalytic steam reforming of methane in both conventional fixed-bed and fixed-bed membrane reactors for the Production of hydrogen*. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 42 (37 2017), S. 23670–23690. ISSN: 03603199. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2017.03.019.
- [332] Jornandes Dias Silva und Cesar Augusto Moraes de Abreu. *Modelling and simulation in conventional fixed-bed and fixed-bed membrane reactors for the steam reforming of methane*. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 41 (27 2016), S. 11660–11674. ISSN: 03603199. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2016.01.083.



- 
- [333] Kyungmun Kang u. a. *Modeling and simulations of fuel cell systems for combined heat and power generation*. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 41 (19 2016), S. 8286–8295. ISSN: 03603199. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2015.11.089.
- [334] Said Salah Eldin Elnashaie u. a. *On the non-monotonic behaviour of methane—steam reforming kinetics*. In: *Chemical Engineering Science* 45 (2 1990), S. 491–501. ISSN: 00092509. DOI: 10.1016/0009-2509(90)87036-R.
- [335] L. Turchetti u. a. *Kinetic assessment of Ni-based catalysts in low-temperature methane/biogas steam reforming*. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 41 (38 2016), S. 16865–16877. ISSN: 03603199. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2016.07.245.
- [336] Feng Wang u. a. *Methane steam reforming. Kinetics and modeling over coating catalyst in micro-channel reactor*. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 38 (14 2013), S. 5693–5704. ISSN: 03603199. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2013.03.052.
- [337] G. A. Petrachi u. a. *Combining Catalytic Combustion and Steam Reforming in a Novel Multifunctional Reactor for On-Board Hydrogen Production from Middle Distillates*. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 44 (25 2005), S. 9422–9430. ISSN: 0888-5885. DOI: 10.1021/ie050215n.
- [338] M. Halabi u. a. *Modeling and analysis of autothermal reforming of methane to hydrogen in a fixed bed reformer*. In: *Chemical Engineering Journal* 137 (3 2008), S. 568–578. ISSN: 13858947. DOI: 10.1016/j.cej.2007.05.019.
- [339] M. Zahedi nezhada, S. Rowshanzamira und M. Eikanic. *Autothermal reforming of methane to synthesis gas. Modeling and simulation*. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 34 (3 2009), S. 1292–1300. ISSN: 03603199. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2008.11.091.
- [340] D. L. Hoang und S. H. Chan. *Modeling of a catalytic autothermal methane reformer for fuel cell applications*. In: *Applied Catalysis A: General* 268 (1-2 2004), S. 207–216. ISSN: 0926860X. DOI: 10.1016/j.apcata.2004.03.056.
- [341] X. Song u. a. *Ignition and extinction of homogeneous-heterogeneous combustion. CH<sub>4</sub> and C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> oxidation on Pt*. In: *Symposium (International) on Combustion* 23 (1 1991), S. 1129–1137. ISSN: 00820784. DOI: 10.1016/S0082-0784(06)80372-3.
- [342] S. Deshmukh und Dionisios G. Vlachos. *A reduced mechanism for methane and one-step rate expressions for fuel-lean catalytic combustion of small alkanes on noble metals*. In: *Combustion and Flame* 149 (4 2007), S. 366–383. ISSN: 00102180. DOI: 10.1016/j.combustflame.2007.02.006.
- [343] F. Gallucci, M. van Sint Annaland und J. A. M. Kuipers. *Autothermal Reforming of Methane with Integrated CO<sub>2</sub> Capture in a Novel Fluidized Bed Membrane Reactor. Part 2 Comparison of Reactor Configurations*. In: *Topics in Catalysis* 51 (1-4 2008), S. 146–157. ISSN: 1022-5528. DOI: 10.1007/s11244-008-9127-7.
- [344] C.R.H. de de Smet u. a. *Design of adiabatic fixed-bed reactors for the partial oxidation of methane to synthesis gas. Application to production of methanol and hydrogen-for-fuel-cells*. In: *Chemical Engineering Science* 56 (16 2001), S. 4849–4861. ISSN: 00092509. DOI: 10.1016/S0009-2509(01)00130-0.
- [345] Thomas Stief, Otto-Ulrich Langer und Klaus Schubert. *Numerische Untersuchungen zur optimalen Wärmeleitfähigkeit in Mikrowärmeübertragerstrukturen*. In: *Chemie Ingenieur Technik* 70 (12 1998), S. 1539–1544. ISSN: 1522-2640. DOI: 10.1002/cite.330701209.
- [346] P. V. Danckwerts. *Continuous flow systems*. In: *Chemical Engineering Science* 2 (1 1953), S. 1–13. ISSN: 00092509. DOI: 10.1016/0009-2509(53)80001-1.
- [347] Ewald Wicke. *Zur Frage der Randbedingung am Eingang eines Festbett-Reaktors*. In: *Chemie Ingenieur Technik* 47 (13 1975), S. 547–551. ISSN: 1522-2640. DOI: 10.1002/cite.330471303.
-

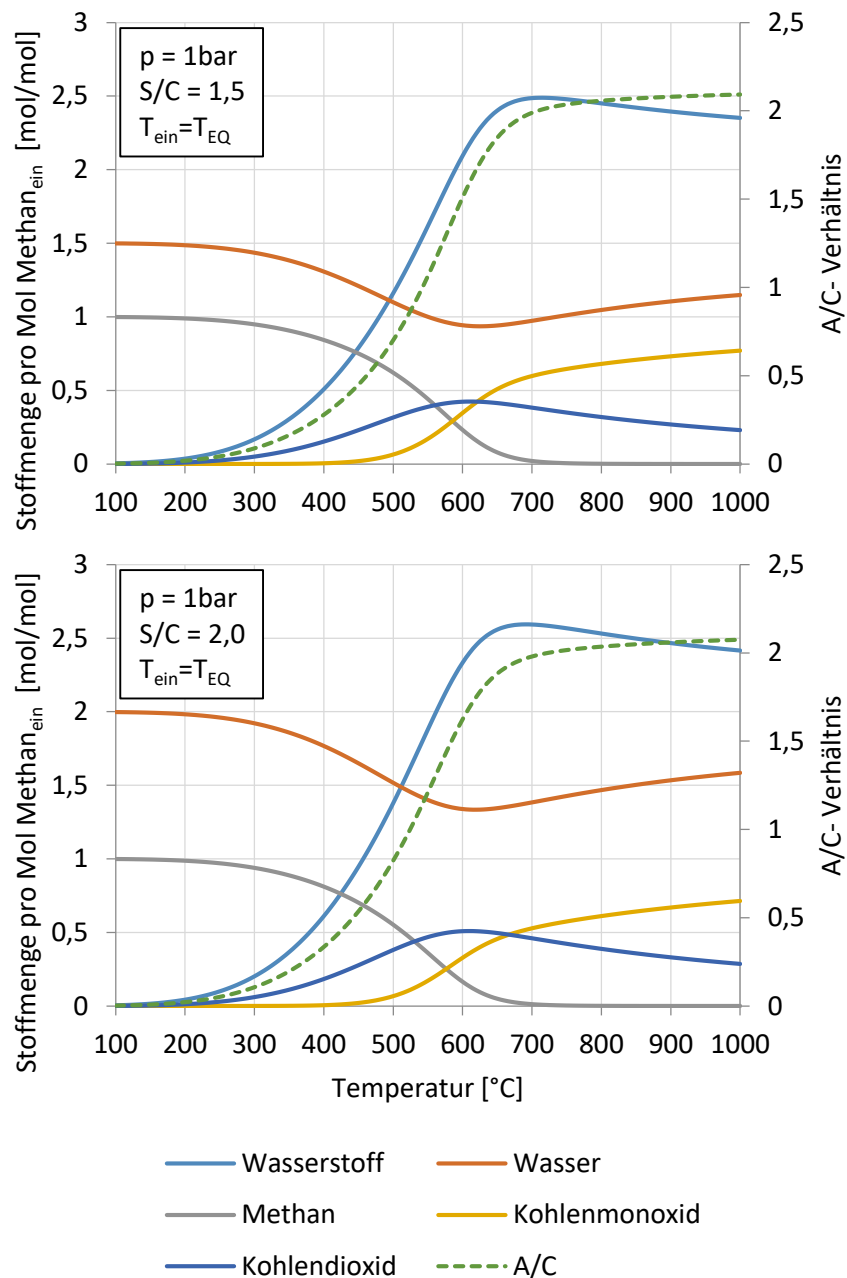
- [348] M. Zafir und Asterios Gavriilidis. *Parametric sensitivity in catalytic plate reactors with first-order endothermic–exothermic reactions*. In: *Chemical Engineering Journal* 86 (3 2002), S. 277–286. ISSN: 13858947. DOI: 10.1016/S1385-8947(01)00177-2.
- [349] Abdelhakim Settar u. a. *Numerical investigation on the wall-coated steam methane reformer improvement. Effects of catalyst layer patterns and metal foam insertion*. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 40 (29 2015), S. 8966–8979. ISSN: 03603199. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2015.04.100.
- [350] J. Frauhammer u. a. *A new reactor concept for endothermic high-temperature reactions*. In: *Chemical Engineering Science* 54 (15-16 1999), S. 3661–3670. ISSN: 00092509. DOI: 10.1016/S0009-2509(98)00454-0.
- [351] Xuli Zhai u. a. *CFD simulation with detailed chemistry of steam reforming of methane for hydrogen production in an integrated micro-reactor*. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 35 (11 2010), S. 5383–5392. ISSN: 03603199. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2010.03.034.
- [352] Georgios D. Stefanidis und Dionisios G. Vlachos. *High vs. low temperature reforming for hydrogen production via microtechnology*. In: *Chemical Engineering Science* 64 (23 2009), S. 4856–4865. ISSN: 00092509. DOI: 10.1016/j.ces.2009.07.029.
- [353] Gunther Kolb u. a. *Microstructured reactors for diesel steam reforming, water-gas shift and preferential oxidation in the kiloWatt power range*. In: *Catalysis Today* 147 (2009), S176–S184. ISSN: 09205861. DOI: 10.1016/j.cattod.2009.07.003.
- [354] Martin O’Connell u. a. *Development and evaluation of a microreactor for the reforming of diesel fuel in the kW range*. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 34 (15 2009), S. 6290–6303. ISSN: 03603199. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2009.06.005.
- [355] Georgios D. Stefanidis u. a. *Methane steam reforming at microscales. Operation strategies for variable power output at millisecond contact times*. In: *AIChE Journal* 55 (1 2009), S. 180–191. ISSN: 0001-1541. DOI: 10.1002/aic.11672.
- [356] S. R. Deshmukh und Dionisios G. Vlachos. *Effect of flow configuration on the operation of coupled combustor/reformer microdevices for hydrogen production*. In: *Chemical Engineering Science* 60 (21 2005), S. 5718–5728. ISSN: 00092509. DOI: 10.1016/j.ces.2005.04.082.
- [357] K. Venkataraman, E. C. Wanat und Lanny D. Schmidt. *Steam reforming of methane and water-gas shift in catalytic wall reactors*. In: *AIChE Journal* 49 (5 2003), S. 1277–1284. ISSN: 0001-1541. DOI: 10.1002/aic.690490518.
- [358] S. R. Deshmukh und D. G. Vlachos. *CFD Simulations of Coupled, Countercurrent Combustor/Reformer Microdevices for Hydrogen Production*. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 44 (14 2005), S. 4982–4992. ISSN: 0888-5885. DOI: 10.1021/ie0490987.
- [359] J. Frauhammer u. a. *Flow Distribution Concepts for New Type Monolithic Co- or Countercurrent Reactors*. In: *Chemical Engineering & Technology* 22 (12 1999), S. 1012–1016. ISSN: 09307516. DOI: 10.1002/(SICI)1521-4125(199912)22:12<1012::AID-CEAT1012>3.0.CO;2-E.
- [360] Grigorios Kolios, Jörg Frauhammer und Gerhart Eigenberger. *Efficient reactor concepts for coupling of endothermic and exothermic reactions*. In: *Chemical Engineering Science* 57 (9 2002), S. 1505–1510. ISSN: 00092509. DOI: 10.1016/S0009-2509(02)00022-2.
- [361] Seung Won Jeon u. a. *Minimization of hot spot in a microchannel reactor for steam reforming of methane with the stripe combustion catalyst layer*. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 38 (32 2013), S. 13982–13990. ISSN: 03603199. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2013.08.074.
- [362] Z. R. Ismagilov u. a. *A catalytic heat-exchanging tubular reactor for combining of high temperature exothermic and endothermic reactions*. In: *Chemical Engineering Journal* 82 (1-3 2001), S. 355–360. ISSN: 13858947. DOI: 10.1016/S1385-8947(00)00349-1.

- [363] Lucas von Hippel u. a. *Reaktorkopf für einen monolithischen Gleich oder Gegenstromreaktor*. DE 196 53 989 A 1. Degussa AG. 1996.
- [364] Eric D. Wachsman und Kang Taek Lee. *Lowering the temperature of solid oxide fuel cells*. eng. In: *Science (New York, N.Y.)* 334 (6058 2011), S. 935–939. ISSN: 0036-8075. DOI: 10.1126/science.1204090. eprint: 22096189.
- [365] D. G. Norton, E. D. Wetzel und Dionisios G. Vlachos. *Fabrication of Single-Channel Catalytic Microburners. Effect of Confinement on the Oxidation of Hydrogen/Air Mixtures*. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 43 (16 2004), S. 4833–4840. ISSN: 0888-5885. DOI: 10.1021/ie049798b.
- [366] Alexander Schuler. *Entwicklung eines katalytischen Brenners für Methan. Untersuchungen zur Reaktionskinetik und rechnerische Simulation*. Fakultät für Chemieingenieurwesen. Dissertation. Karlsruhe: Fridericiana Karlsruhe, 1994.
- [367] Francesco Pinna. *Supported metal catalysts preparation*. In: *Catalysis Today* 41 (1-3 1998), S. 129–137. ISSN: 09205861. DOI: 10.1016/S0920-5861(98)00043-1.
- [368] Valérie Meille. *Review on methods to deposit catalysts on structured surfaces*. In: *Applied Catalysis A: General* 315 (2006), S. 1–17. ISSN: 0926860X. DOI: 10.1016/j.apcata.2006.08.031.
- [369] Masaharu Komiyama. *Design and Preparation of Impregnated Catalysts*. In: *Catalysis Reviews* 27 (2 2006), S. 341–372. ISSN: 0161-4940. DOI: 10.1080/01614948508064738.
- [370] Carlo Perego und Pierluigi Villa. *Catalyst preparation methods*. In: *Catalysis Today* 34 (3-4 1997), S. 281–305. ISSN: 09205861. DOI: 10.1016/S0920-5861(96)00055-7.
- [371] Jochen Gschwind. *Experimentelle Untersuchung der Eignung verschiedener Katalysatorauftragungsverfahren für die Anwendung in Mikroreaktoren*. Bericht im Rahmen eines Forschungspraktikums. Darmstadt: Technische Universität Darmstadt, 2016.
- [372] Joachim Bohn. *Herstellung & Vermessung von Katalysatoren für die Methanoxidation in einem Mikrokanal*. Thermische Verfahrenstechnik. Masterthesis. Darmstadt: TU Darmstadt, 2017.
- [373] Benedict Christian Depp. *Herstellung und Charakterisierung von Nickel-Katalysatoren für die Wasserdampfreformierung von Methan*. Thermische Verfahrenstechnik. Bachelor-Thesis. Darmstadt: Technische Universität Darmstadt, 2018.
- [374] Kay Kin Yeong u. a. *Catalyst preparation and deactivation issues for nitrobenzene hydrogenation in a microstructured falling film reactor*. In: *Catalysis Today* 81 (4 2003), S. 641–651. ISSN: 09205861. DOI: 10.1016/S0920-5861(03)00162-7.
- [375] Ralf Zapf u. a. *Detailed Characterization of Various Porous Alumina-Based Catalyst Coatings Within Microchannels and Their Testing for Methanol Steam Reforming*. In: *Chemical Engineering Research and Design* 81 (7 2003), S. 721–729. ISSN: 02638762. DOI: 10.1205/026387603322302887.
- [376] A. Stefanescu u. a. *Wall coating optimization for microchannel reactors*. In: *Catalysis Today* 125 (1-2 2007), S. 16–23. ISSN: 09205861. DOI: 10.1016/j.cattod.2007.01.074.
- [377] Yong Men u. a. *Steam reforming of methanol over Cu/CeO<sub>2</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts in a microchannel reactor*. In: *Applied Catalysis A: General* 277 (1-2 2004), S. 83–90. ISSN: 0926860X. DOI: 10.1016/j.apcata.2004.08.035.
- [378] Zouhair Boukha u. a. *Preparation and characterisation of CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films deposited onto stainless steel microgrids for CO oxidation*. In: *Applied Catalysis B: Environmental* 160-161 (2014), S. 629–640. ISSN: 09263373. DOI: 10.1016/j.apcatb.2014.06.002.
- [379] Michela Valentini u. a. *The deposition of γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> layers on ceramic and metallic supports for the preparation of structured catalysts*. In: *Catalysis Today* 69 (1-4 2001), S. 307–314. ISSN: 09205861. DOI: 10.1016/S0920-5861(01)00383-2.

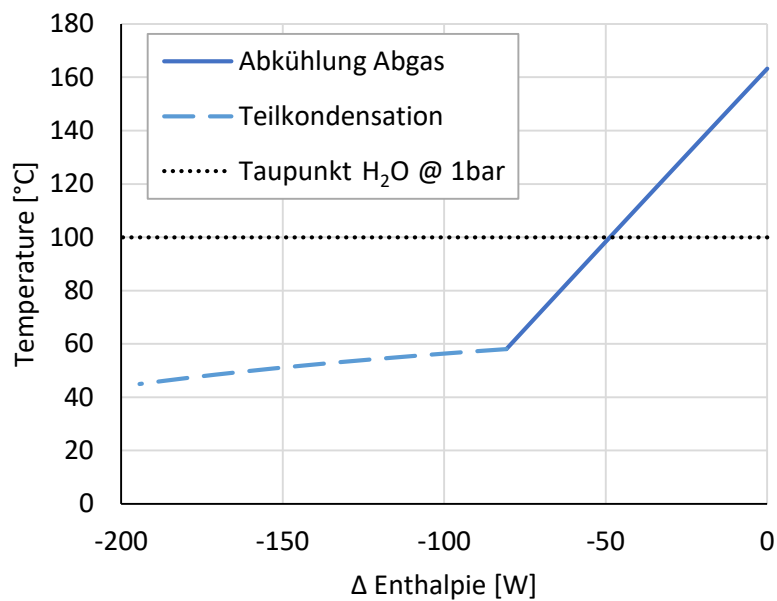
- 
- [380] A. Rouge u. a. *Microchannel reactors for fast periodic operation: the catalytic dehydration of isopropanol*. In: *Chemical Engineering Science* 56 (4 2001), S. 1419–1427. ISSN: 00092509. DOI: 10.1016/S0009-2509(00)00366-3.
- [381] Gabriele Germani u. a. *Preparation and characterization of porous alumina-based catalyst coatings in microchannels*. In: *Chemical Engineering Science* 62 (18-20 2007), S. 5084–5091. ISSN: 00092509. DOI: 10.1016/j.ces.2007.02.034.
- [382] A. Stefanescu u. a. *Investigation of a Ni-based steam reforming catalyst developed for the coating of microstructures*. In: *Chemical Engineering Science* 62 (18-20 2007), S. 5092–5096. ISSN: 00092509. DOI: 10.1016/j.ces.2007.02.031.
- [383] Valérie Meille u. a. *Deposition of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> layers on structured supports for the design of new catalytic reactors*. In: *Applied Catalysis A: General* 286 (2 2005), S. 232–238. ISSN: 0926860X. DOI: 10.1016/j.apcata.2005.03.028.
- [384] Jianlu Zhang u. a. *High temperature PEM fuel cells*. In: *Journal of Power Sources* 160 (2 2006), S. 872–891. ISSN: 03787753. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2006.05.034.
- [385] Brian D. James und Daniel A. DeSantis. *Manufacturing Cost and Installed Price Analysis of Stationary Fuel Cell Systems*. Hrsg. von Strategic Analysis Inc. 2015. URL: [https://www.sainc.com/assets/site\\_18/files/publications/sa%202015%20manufacturing%20cost%20and%20installed%20price%20of%20stationary%20fuel%20cell%20systems\\_rev3.pdf](https://www.sainc.com/assets/site_18/files/publications/sa%202015%20manufacturing%20cost%20and%20installed%20price%20of%20stationary%20fuel%20cell%20systems_rev3.pdf) (besucht am 27.05.2017).
- [386] Heinz Herwig. *Strömungsmechanik. Einführung in die Physik von technischen Strömungen*. Wiesbaden: Springer Vieweg, 2016. ISBN: 978-3-658-12981-1.
- [387] R. Byron Bird, Warren E. Stewart und Edwin N. Lightfoot. *Transport phenomena*. Rev. 2nd ed. New York: J. Wiley, 2007. ISBN: 0-471-41077-2.
- [388] Jörn Christmann. *Auslegung, Simulation, Vermessung und exergetische Evaluation eines Mikrowärmeübertragers*. Thermische Verfahrenstechnik. Masterthesis. Darmstadt: TU Darmstadt, 2017.



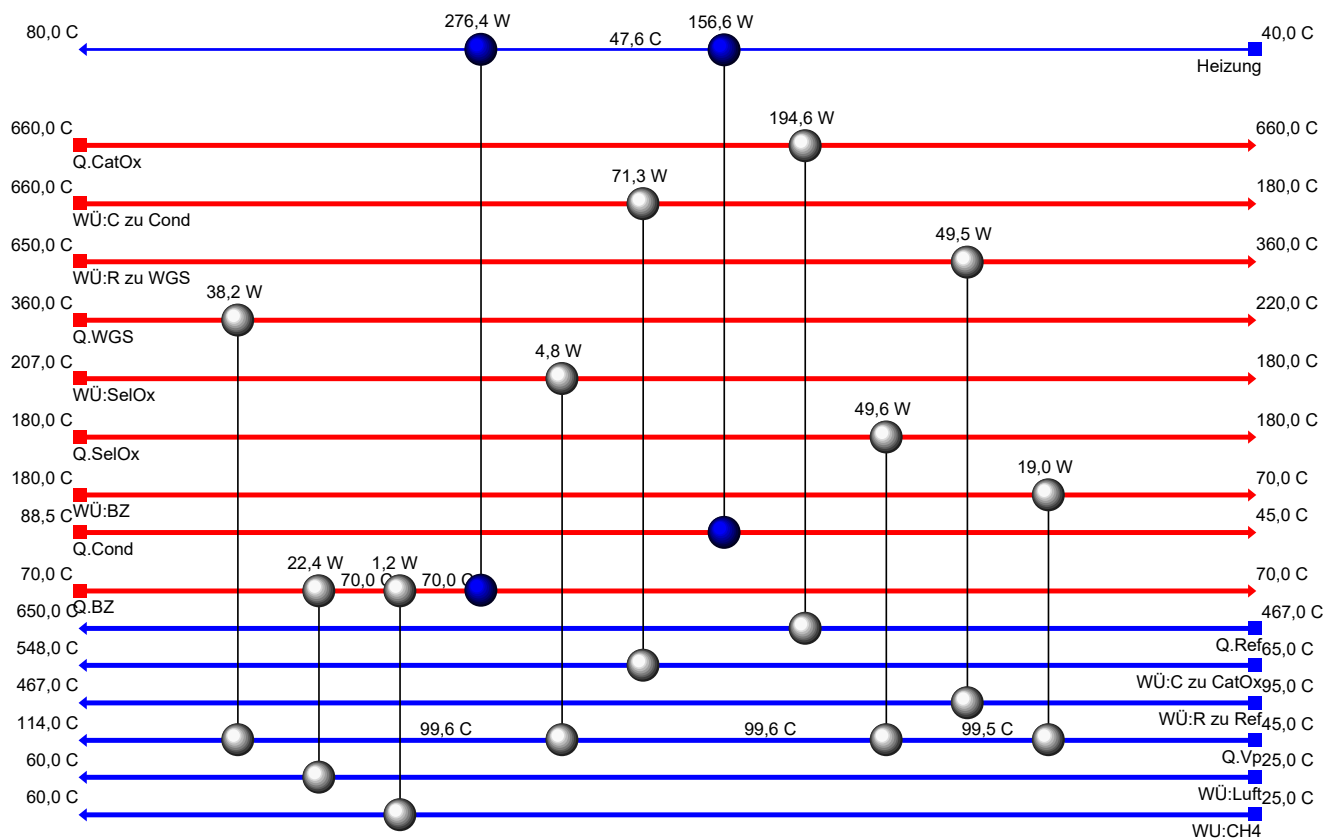
A Verschiedenes



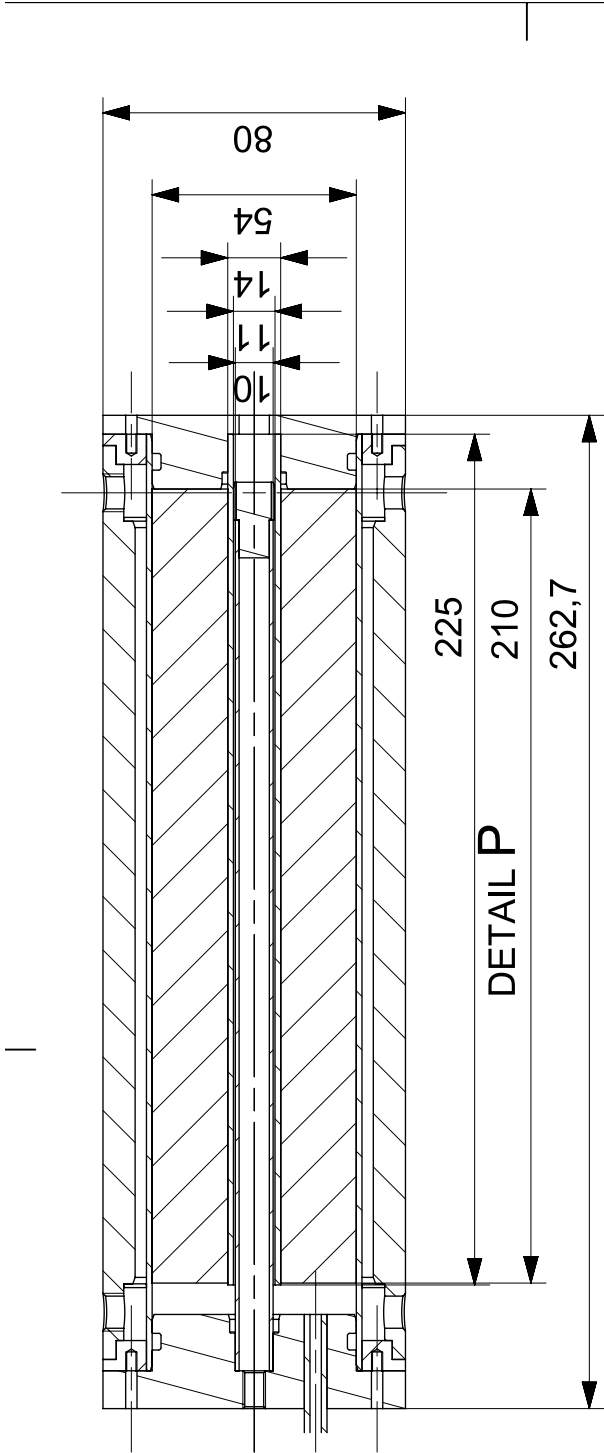
**Abbildung A.1:** Gleichgewichtszusammensetzung der oxidativen Dampfreformierung über der Temperatur bei 1 bar. Reaktoreintrittstemperatur entspricht jeweils der Gleichgewichtstemperatur (Abszisse). Oben:  $S/C = 1,5$ . Unten:  $S/C = 2,0$ .



**Abbildung A.2:** Abkühlung eines Gasgemisches mit Wasserdampfanteil. Der Beginn der Teilkondensation liegt deutlich unterhalb des Taupunktes des Reinstoffes.



**Abbildung A.3:** Wärmeübertragernetzwerk des KWK-Prozesses bestehend aus Methan-Dampfreformierung und Niedrigtemperatur-Brennstoffzelle mit erhöhter Heizleistung des Brenners.



<b>SIEMENS</b>		THIS DRAWING HAS BEEN PRODUCED USING AN EXAMPLE TEMPLATE PROVIDED BY SIEMENS PLM SOFTWARE			
FIRST ISSUED	24.11.14	TITLE			
DRAWN BY	TJK	Schnitt Reaktor komplett			
CHECKED BY		Brenner_NX11			
APPROVED BY		SIZE	DRG NO.	SHEET REV	
		160,0 x 297,0		A	
		SCALE 1:2		SHEET 3 OF 3	

Abbildung A.4: Schnitt durch den Reaktor.

**Tabelle A.1: Chemikalienliste**

Bezeichnung	Spezifikation	Hersteller
Essigsäure	99,7 %	Alfa Aesar
Aluminiumoxid, $\gamma$ -Phase	99,97 %	Alfa Aesar
Puralox SBa 90		Sasol
Disperal <sup>®</sup>		Sasol
Tylose MH 300 P2	91,5 %	ShinEtsu
Polyvinylalkohol	98-99 %	Alfa Aesar
Nickel(II) Nitrat Hexahydrat	99 %	Alfa Aesar
Palladium(II) 2,4-Pentandionat	35 % Pd	MaTecK GmbH
Platinum 2,4-Pentandionat	49,6 % Pt	MaTecK GmbH
Pt-Dihydrogen Hexachloroplatinat(IV)	23 % Pt	MaTecK GmbH
Ruthenium Nitrosylnitrat	10 -11 % Ru	MaTecK GmbH
Magnesium Nitrat, Hexahydrat	99 %	MaTecK GmbH

### A.1 Abschätzung der hydrodynamischen Einlauflänge

Abschätzung der hydrodynamischen Einlauflänge nach [386] bei einem Volumenstrom von  $1 \text{ Nl m}^{-3}$  Luft bei  $25^\circ\text{C}$  in einem Ringspalt mit einer Höhe von  $500 \mu\text{m}$ .

$$\frac{L_{\text{hyd.}}}{H} = \frac{0,45}{1 + 0,041Re/0,45} + 0,041Re \quad (\text{A.1})$$

$$Re = \frac{u \cdot \rho \cdot 2H}{\eta} = \frac{\dot{V} \rho \cdot 2H}{A \eta} \quad (\text{A.2})$$

$$Re = \frac{1 \text{ Nl min}^{-1}}{1,65 \times 10^{-5} \text{ m}^2} \frac{1,29 \text{ kg m}^{-3} \cdot 500 \mu\text{m}}{17,1 \mu\text{Pa s}} \quad (\text{A.3})$$

$$\approx 75 \quad (\text{A.4})$$

$$L_{\text{hyd.}} \approx 1,6 \text{ cm} \quad (\text{A.5})$$

### A.2 Einfluss der Änderung der Temperatur eines Stoffstromes auf den Exergieinhalt

Ausgehend von der thermischen Exergie einer Wärme (2.101) folgt mit der thermischen Zustandsgleichung in differentieller Form  $dQ = mc_p dT$ :

$$\begin{aligned} dEx &= dQ \left( 1 - \frac{T_u}{T} \right) \\ &= mc_p \left( dT - T_u \frac{dT}{T} \right) \end{aligned} \quad (\text{A.6})$$

$$\Delta Ex = mc_p \left( \Delta T - T_u \ln \frac{T_2}{T_1} \right) \quad (\text{A.7})$$

$$= \Delta Q - T_u \ln \frac{T_2}{T_1} \quad (\text{A.8})$$

## A.3 Berechnung der Transporteigenschaften idealer Gase

### Transporteigenschaften

$$\eta_i = 2,669 \times 10^{-6} \frac{\sqrt{T(M_i \cdot 10^3)}}{\sigma_i^2} \cdot \Omega_\eta^{-1} \quad (\text{A.9})$$

$$\Omega_\eta = \frac{a_1}{(T k_b / \varepsilon_i)^{a_2}} + \frac{a_3}{\exp(a_4 T k_b / \varepsilon_i)} + \frac{a_5}{\exp(a_6 T k_b / \varepsilon_i)} + \frac{4,998 \times 10^{-40} \mu_{D,i}^4}{k_b^2 T (\varepsilon_i / k_b) \sigma_i^6} \quad (\text{A.10})$$

$$D_{i,j} = 2,669 \times 10^{-2} \frac{\sqrt{T^3 (M_i + M_j) / (2 \times 10^3 M_i M_j)}}{p \sigma_i \sigma_j} \cdot \Omega_D \quad (\text{A.11})$$

$$\Omega_D = \frac{b_1}{(T \frac{k_b}{\varepsilon_k})^{b_2}} + \frac{b_3}{\exp(b_4 T \frac{k_b}{\varepsilon_k})} + \frac{b_5}{\exp(b_6 T \frac{k_b}{\varepsilon_k})} + \frac{b_7}{\exp(b_8 T \frac{k_b}{\varepsilon_k})} + \frac{4,748 \times 10^{-40} \mu_{D,i}^2 \mu_{D,j}^2}{k_b^2 \varepsilon_k \sigma_i^3 \sigma_j^3} \quad (\text{A.12})$$

$$\varepsilon_k = \sqrt{\frac{\varepsilon_i \varepsilon_j}{k_b^2}} \quad (\text{A.13})$$

$$D_i^m = \frac{1 - \omega_i}{\sum_{k \neq i}^N \frac{y_k}{D_{i,k}}} \quad (\text{A.14})$$

$$\lambda_i = \frac{\eta_i}{M_i} (1,15 c_{p,i} + 0,88 R) \quad (\text{A.15})$$

### Mischungen

$$M_{\text{Mix}} = \frac{1}{\sum_i \frac{\omega_i}{M_i}} = \sum_i y_i M_i \quad (\text{A.16})$$

$$c_{p,\text{Mix}} = \sum_i \omega_i \frac{c_{p,i}}{M_i} \quad (\text{A.17})$$

$$\eta_{\text{Mix}} = \sum_i \frac{\eta_i}{1 + \frac{1}{y_i} \sum_j y_j \phi_{ij}} \quad (\text{A.18})$$

$$\phi_{ij} = \frac{(1 + (\eta_i / \eta_j)^{0,5} (M_j / M_i)^{0,25})^2}{(4 / \sqrt{2}) (1 + M_i / M_j)^{0,5}} \quad (\text{A.19})$$

$$\lambda_{\text{mix}} = \frac{1}{2} \left[ \sum_i y_i \lambda_i + \left( \sum_i \frac{y_i}{\lambda_i} \right)^{-1} \right] \quad (\text{A.20})$$

**Tabelle A.2:** Parameterwerte für die Berechnung der Transporteigenschaften idealer Gase.

Parameter	Wert	Parameter	Wert
$a_1$	1,16145	$b_1$	1,06036
$a_2$	0,14874	$b_2$	0,1561
$a_3$	0,52487	$b_3$	0,193
$a_4$	0,7732	$b_4$	0,47635
$a_5$	2,16178	$b_5$	1,03587
$a_6$	2,43787	$b_6$	1,52996
		$b_7$	1,76474
		$b_8$	3,89411

**Tabelle A.3:** Parameterwerte für die Berechnung der Transporteigenschaften idealer Gase.

Komponente	Molare Masse	$\varepsilon/k_b$	$\sigma$	$\mu_D$	Quelle
O <sub>2</sub>	32 g mol <sup>-1</sup>	113 K	343 pm	–	[387]
H <sub>2</sub>	2 g mol <sup>-1</sup>	38 K	292 pm	–	[387]
CO	28 g mol <sup>-1</sup>	110 K	359 pm	–	[387]
CO <sub>2</sub>	44 g mol <sup>-1</sup>	190 K	400 pm	–	[387]
CH <sub>4</sub>	16 g mol <sup>-1</sup>	154 K	378 pm	–	[387]
H <sub>2</sub> O	18 g mol <sup>-1</sup>	809 K	264 pm	1,844 C m	[318]
N <sub>2</sub>	28 g mol <sup>-1</sup>	100 K	368 pm	–	[387]

---

## A.4 Mikro-Wärmeübertrager (weitere Reaktor Designs)

---



**Abbildung A.5:** Durch selektives Laserschmelzen gefertigter Mikrowärmeübertrager V1 mit Mantel. Konstruiert von Christmann [388].



**Abbildung A.6:** Durch selektives Laserschmelzen gefertigter Mikrowärmeübertrager V2 mit Mantel. Konstruiert von Christmann [388].



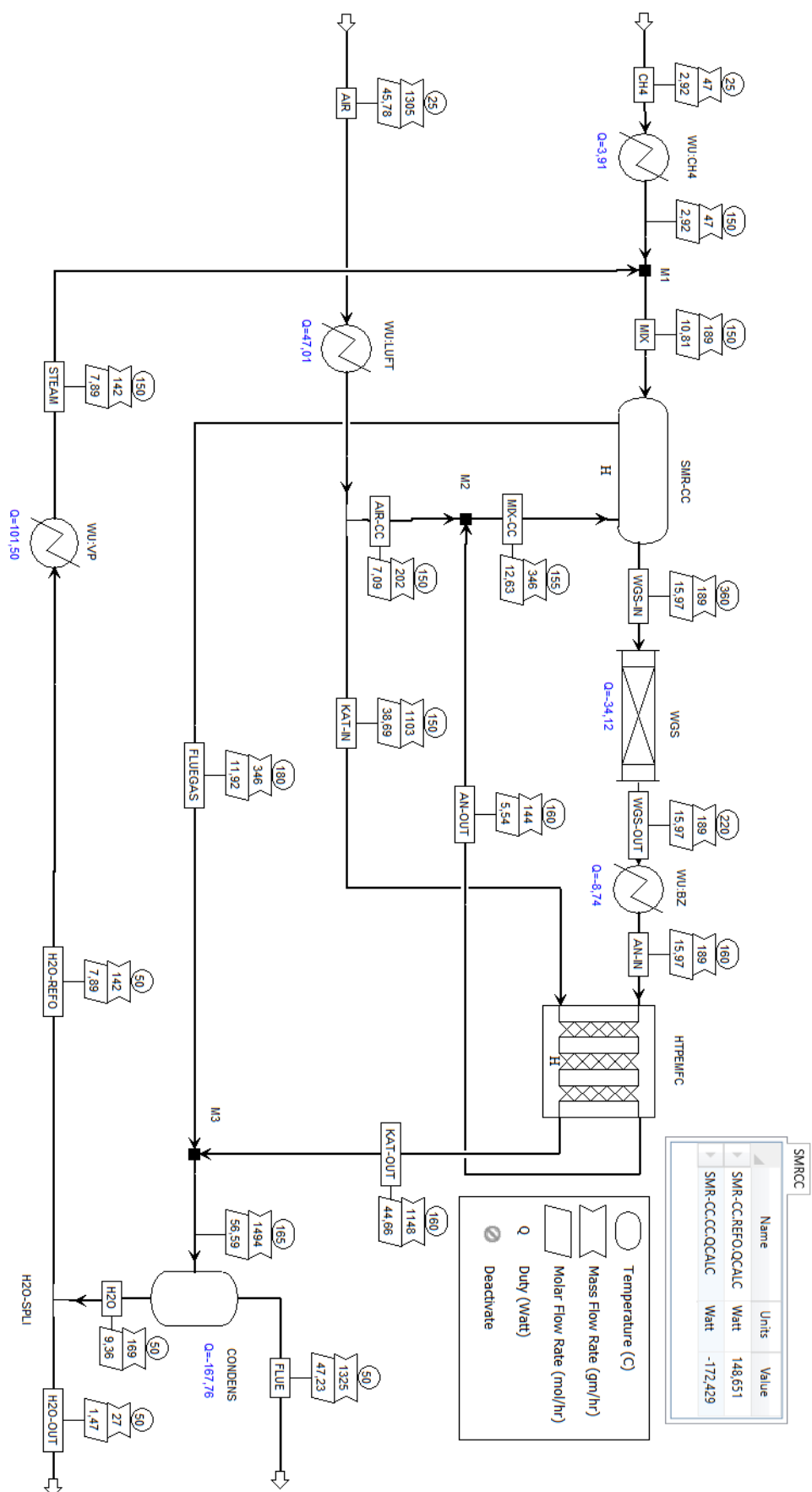


Abbildung B.1: Prozess mit Methan-Dampfreformierung und Mitteltemperatur-Brennstoffzelle.



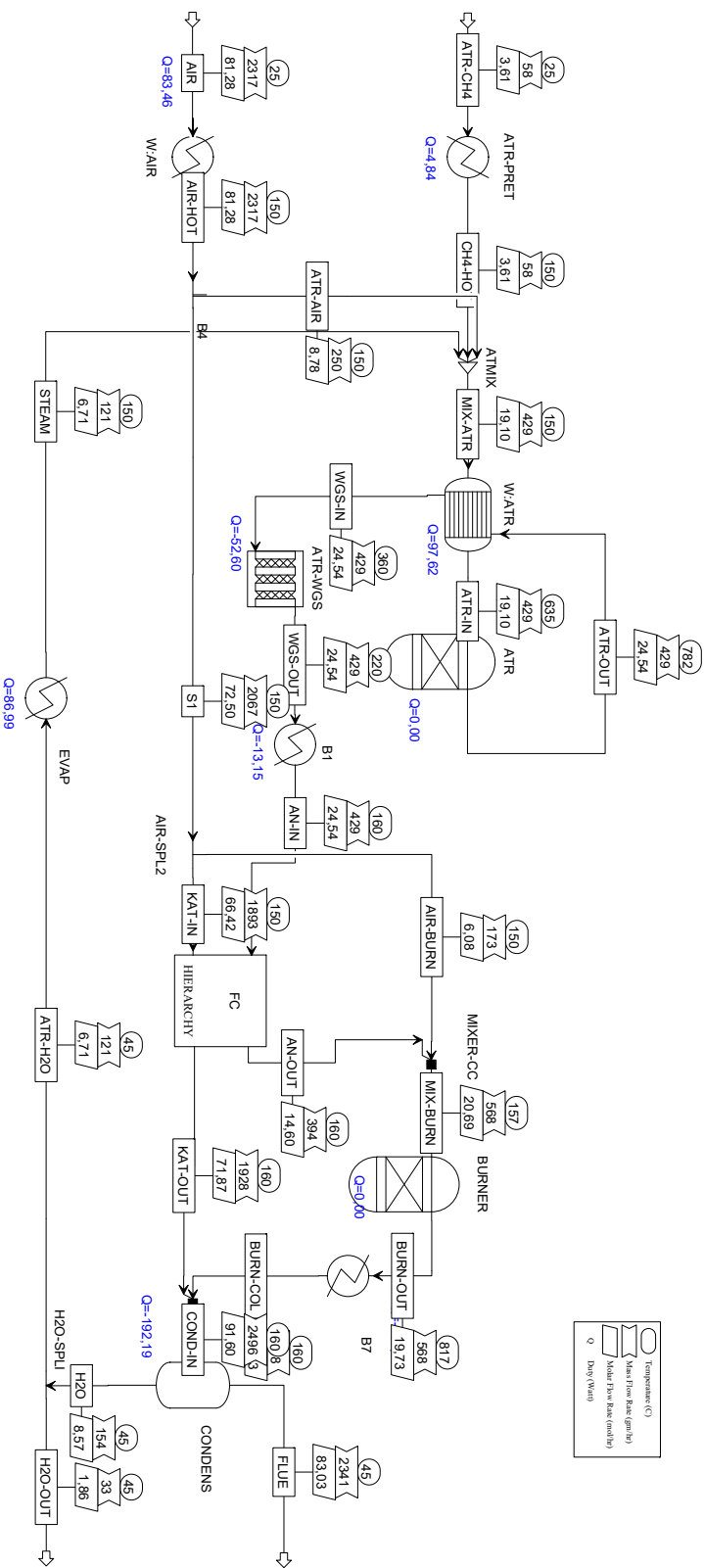


Abbildung B.3: Prozess mit oxidativer Dampfreformierung und Mitteltemperatur-Brennstoffzelle.

## C Stoffstromlisten

**Tabelle C.1:** Stoffstromliste für das Basisszenario des SMR-MTBZ-Prozesses.

Name		CH4	CH4-WARM	AIR	AIR-WARM	REF-MIX	REF-IN	REF-OUT
von	zu	WU:CH4	WU:CH4 M1	WU:LUFT	WU:LUFT AIR-SPLI	M1 WU:R	WU:R REF	REF WU:R
$\dot{n}$	mol h <sup>-1</sup>	2,93	2,93	70,17	70,17	10,84	10,84	16,02
$\dot{m}$	g h <sup>-1</sup>	47,00	47,00	2000,26	2000,26	189,50	189,50	189,50
CH <sub>4</sub>	mol h <sup>-1</sup>	2,93	2,93	0,00	0,00	2,93	2,93	0,34
H <sub>2</sub> O	mol h <sup>-1</sup>	0,00	0,00	2,25	2,25	7,91	7,91	4,07
CO <sub>2</sub>	mol h <sup>-1</sup>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,35
CO <sub>2</sub>	mol h <sup>-1</sup>	0,00	0,00	0,02	0,02	0,00	0,00	1,25
H <sub>2</sub>	mol h <sup>-1</sup>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	9,02
O <sub>2</sub>	mol h <sup>-1</sup>	0,00	0,00	14,23	14,23	0,00	0,00	0,00
N <sub>2</sub>	mol h <sup>-1</sup>	0,00	0,00	53,67	53,67	0,00	0,00	0,00
T	°C	25	150	25	150	150	511	650

Name	WGS-IN	WGS-OUT	AN-IN	AN-OUT	CAT-IN	CAT-OUT	MIX-CC	CC-IN
von	WU:R	WGS	WU:BZ	BZ	AIR-SPLI	BZ	M2	WU:C
zu	WGS	WU:BZ	BZ	M2	BZ	M3	WU:C	CC
$\dot{n}$	16,02	16,02	16,02	5,23	63,04	69,36	12,36	12,36
$\dot{m}$	189,50	189,50	189,50	138,81	1796,99	1847,68	342,08	342,08
CH <sub>4</sub>	0,34	0,34	0,34	0,34	0,00	0,00	0,34	0,34
H <sub>2</sub> O	4,07	2,83	2,83	0,97	2,02	12,83	1,20	1,20
CO <sub>2</sub>	1,35	0,10	0,10	0,10	0,00	0,00	0,10	0,10
CO <sub>2</sub>	1,25	2,49	2,49	2,51	0,02	0,00	2,51	2,51
H <sub>2</sub>	9,02	10,27	10,27	1,31	0,00	0,00	1,31	1,31
O <sub>2</sub>	0,00	0,00	0,00	0,00	12,79	8,31	1,45	1,45
N <sub>2</sub>	0,00	0,00	0,00	0,00	48,21	48,21	5,45	5,45
T	360	220	160	160	150	160	155	627

Name	CC-OUT	FLUEGAS	COND:IN	FLUE	H2O	H2O-OUT	H2O-REFO	STEAM
von	CC	WU:C	M3	CONDENS	CONDENS	H2O-SPLI	H2O-SPLI	WU:VP
zu	WU:C	M3	CONDENS		H2O-SPLI		WU:VP	M1
$\dot{n}$	11,65	11,65	81,01	71,89	9,12	1,21	7,91	7,91
$\dot{m}$	342,08	342,08	2189,77	2025,54	164,23	21,72	142,51	142,51
CH <sub>4</sub>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
H <sub>2</sub> O	3,18	3,18	16,01	6,90	9,12	1,21	7,91	7,91
CO <sub>2</sub>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CO <sub>2</sub>	2,95	2,95	2,95	2,95	0,00	0,00	0,00	0,00
H <sub>2</sub>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
O <sub>2</sub>	0,07	0,07	8,37	8,37	0,00	0,00	0,00	0,00
N <sub>2</sub>	5,45	5,45	53,67	53,67	0,00	0,00	0,00	0,00
T	660	180	163	45	45	45	45	150

**Tabelle C.2:** Stoffstromliste für den SMR-MTBZ-Prozess mit  $S/C$ -Verhältnis von 4,0.

Name		CH4	CH4:WARM	AIR	AIR-WARM	REF-MIX	REF-IN	REF-OUT
von	zu	WU:CH4	WU:CH4 M1	WU:LUFT	WU:LUFT AIR-SPLI	M1 WU:R	WU:R REF	REF WU:R
$\dot{n}$	mol h <sup>-1</sup>	2,97	2,97	76,68	76,68	14,83	14,83	20,48
$\dot{m}$	g h <sup>-1</sup>	47,57	47,57	2185,76	2185,76	261,27	261,27	261,27
CH <sub>4</sub>	mol h <sup>-1</sup>	2,97	2,97	0,00	0,00	2,97	2,97	0,14
H <sub>2</sub> O	mol h <sup>-1</sup>	0,00	0,00	2,45	2,45	11,86	11,86	7,35
CO <sub>2</sub>	mol h <sup>-1</sup>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,14
CO <sub>2</sub>	mol h <sup>-1</sup>	0,00	0,00	0,02	0,02	0,00	0,00	1,69
H <sub>2</sub>	mol h <sup>-1</sup>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	10,17
O <sub>2</sub>	mol h <sup>-1</sup>	0,00	0,00	15,55	15,55	0,00	0,00	0,00
N <sub>2</sub>	mol h <sup>-1</sup>	0,00	0,00	58,65	58,65	0,00	0,00	0,00
T	°C	25	150	25	150	150	503	650

Name	WGS-IN	WGS-OUT	AN-IN	AN-OUT	CAT-IN	CAT-OUT	MIX-CC	CC-IN
von	WU:R	WGS	WU:BZ	BZ	AIR-SPLI	BZ	M2	WU:C
zu	WGS	WU:BZ	BZ	M2	BZ	M3	WU:C	CC
$\dot{n}$	20,48	20,48	20,48	6,63	69,31	78,68	13,99	13,99
$\dot{m}$	261,27	261,27	261,27	155,68	1975,68	2081,27	365,76	365,76
CH <sub>4</sub>	0,14	0,14	0,14	0,14	0,00	0,00	0,14	0,14
H <sub>2</sub> O	7,35	6,26	6,26	1,36	2,22	16,09	1,59	1,59
CO <sub>2</sub>	1,14	0,06	0,06	0,06	0,00	0,00	0,06	0,06
CO <sub>2</sub>	1,69	2,77	2,77	2,79	0,02	0,00	2,79	2,79
H <sub>2</sub>	10,17	11,25	11,25	2,28	0,00	0,00	2,28	2,28
O <sub>2</sub>	0,00	0,00	0,00	0,00	14,06	9,57	1,49	1,49
N <sub>2</sub>	0,00	0,00	0,00	0,00	53,01	53,01	5,64	5,64
T	360	220	160	160	150	160	155	621

Name	CC-OUT	FLUEGAS	COND:IN	FLUE	H2O	H2O-OUT	H2O-REFO	STEAM
von	CC	WU:C	M3	CONDENS	CONDENS	H2O-SPLI	H2O-SPLI	WU:VP
zu	WU:C	M3	CONDENS		H2O-SPLI		WU:VP	M1
$\dot{n}$	12,83	12,83	91,50	78,82	12,68	0,82	11,86	11,86
$\dot{m}$	365,76	365,76	2447,03	2218,54	228,48	14,79	213,69	213,69
CH <sub>4</sub>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
H <sub>2</sub> O	4,15	4,15	20,25	7,56	12,68	0,82	11,86	11,86
CO <sub>2</sub>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CO <sub>2</sub>	2,99	2,99	2,99	2,99	0,00	0,00	0,00	0,00
H <sub>2</sub>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
O <sub>2</sub>	0,05	0,05	9,62	9,62	0,00	0,00	0,00	0,00
N <sub>2</sub>	5,64	5,64	58,65	58,65	0,00	0,00	0,00	0,00
T	660	180	163	45	45	45	45	150

**Tabelle C.3:** Stoffstromliste für den SMR-MTBZ-Prozess mit einer Reformierungstemperatur von 800 °C.

Name		CH4	CH4:WARM	AIR	AIR-WARM	REF-MIX	REF-IN	REF-OUT
von	zu	WU:CH4	WU:CH4 M1	WU:LUFT	WU:LUFT AIR-SPLI	M1 WU:R	WU:R REF	REF WU:R
$\dot{n}$	mol h <sup>-1</sup>	2,97	2,97	79,41	79,41	10,98	10,98	16,90
$\dot{m}$	g h <sup>-1</sup>	47,63	47,63	2263,58	2263,58	192,03	192,03	192,03
CH <sub>4</sub>	mol h <sup>-1</sup>	2,97	2,97	0,00	0,00	2,97	2,97	0,01
H <sub>2</sub> O	mol h <sup>-1</sup>	0,00	0,00	2,54	2,54	8,01	8,01	4,13
CO <sub>2</sub>	mol h <sup>-1</sup>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	2,03
CO <sub>2</sub>	mol h <sup>-1</sup>	0,00	0,00	0,02	0,02	0,00	0,00	0,93
H <sub>2</sub>	mol h <sup>-1</sup>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	9,81
O <sub>2</sub>	mol h <sup>-1</sup>	0,00	0,00	16,11	16,11	0,00	0,00	0,00
N <sub>2</sub>	mol h <sup>-1</sup>	0,00	0,00	60,73	60,73	0,00	0,00	0,00
T	°C	25	150	25	150	150	683	800

Name	WGS-IN	WGS-OUT	AN-IN	AN-OUT	CAT-IN	CAT-OUT	MIX-CC	CC-IN
von	WU:R	WGS	WU:BZ	BZ	AIR-SPLI	BZ	M2	WU:C
zu	WGS	WU:BZ	BZ	M2	BZ	M3	WU:C	CC
$\dot{n}$	16,90	16,90	16,90	6,78	71,93	77,57	14,25	14,25
$\dot{m}$	192,03	192,03	192,03	153,77	2050,62	2088,89	366,73	366,73
CH <sub>4</sub>	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,00	0,01	0,01
H <sub>2</sub> O	4,13	2,26	2,26	1,09	2,30	12,45	1,33	1,33
CO <sub>2</sub>	2,03	0,17	0,17	0,17	0,00	0,00	0,17	0,17
CO <sub>2</sub>	0,93	2,79	2,79	2,82	0,02	0,00	2,82	2,82
H <sub>2</sub>	9,81	11,67	11,67	2,70	0,00	0,00	2,70	2,70
O <sub>2</sub>	0,00	0,00	0,00	0,00	14,59	10,11	1,52	1,52
N <sub>2</sub>	0,00	0,00	0,00	0,00	55,02	55,02	5,71	5,71
T	360	220	160	160	150	160	155	764

Name	CC-OUT	FLUEGAS	COND:IN	FLUE	H2O	H2O-OUT	H2O-REFO	STEAM
von	CC	WU:C	M3	CONDENS	CONDENS	H2O-SPLI	H2O-SPLI	WU:VP
zu	WU:C	M3	CONDENS		H2O-SPLI		WU:VP	M1
$\dot{n}$	12,82	12,82	90,39	81,74	8,65	0,64	8,02	8,02
$\dot{m}$	366,73	366,73	2455,61	2299,76	155,86	11,46	144,40	144,40
CH <sub>4</sub>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
H <sub>2</sub> O	4,05	4,05	16,49	7,84	8,65	0,64	8,01	8,01
CO <sub>2</sub>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CO <sub>2</sub>	2,99	2,99	2,99	2,99	0,00	0,00	0,00	0,00
H <sub>2</sub>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
O <sub>2</sub>	0,06	0,06	10,17	10,17	0,00	0,00	0,00	0,00
N <sub>2</sub>	5,71	5,71	60,73	60,73	0,00	0,00	0,00	0,00
T	810	180	163	45	45	45	45	150

**Tabelle C.4:** Stoffstromliste für den SMR-NTBZ-Prozess mit erhöhter SelOx-Heizleistung.

Name		CH4	CH4:WARM	AIR	AIR-WARM	REF-MIX	REF-IN	REF-OUT
von	zu	WU:CH4	WU:CH4 M1	WU:LUFT	WU:LUFT AIR-SPLI	M1 WU:R	WU:R REF	REF WU:R
$\dot{n}$	mol h <sup>-1</sup>	3,27	3,27	77,42	77,42	12,10	12,10	17,89
$\dot{m}$	g h <sup>-1</sup>	52,48	52,48	2207,06	2207,06	211,62	211,62	211,62
CH <sub>4</sub>	mol h <sup>-1</sup>	3,27	3,27	0,00	0,00	3,27	3,27	0,38
H <sub>2</sub> O	mol h <sup>-1</sup>	0,00	0,00	2,48	2,48	8,83	8,83	4,55
CO <sub>2</sub>	mol h <sup>-1</sup>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,50
CO <sub>2</sub>	mol h <sup>-1</sup>	0,00	0,00	0,02	0,02	0,00	0,00	1,39
H <sub>2</sub>	mol h <sup>-1</sup>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	10,08
O <sub>2</sub>	mol h <sup>-1</sup>	0,00	0,00	15,70	15,70	0,00	0,00	0,00
N <sub>2</sub>	mol h <sup>-1</sup>	0,00	0,00	59,22	59,22	0,00	0,00	0,00
T	°C	25	60	25	60	98	469	650

Name	WGS-IN	WGS-OUT	AIR-SELO	MIX-SELO	SELOX-IN	SELO-OUT	AN-IN	AN-OUT
von	WU:R	WGS	AIR-SPLI	M4	WU:SELOX	SELOX	WU:BZ	BZ
zu	WGS	M4	M4	WU:SELOX	SELOX	WU:BZ	BZ	M2
$\dot{n}$	17,89	17,89	1,77	19,66	19,66	19,30	19,30	6,32
$\dot{m}$	211,62	211,62	50,38	262,00	262,00	262,00	262,00	158,99
CH <sub>4</sub>	0,38	0,38	0,00	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38
H <sub>2</sub> O	4,55	3,16	0,06	3,21	3,21	3,82	3,82	1,16
CO <sub>2</sub>	1,50	0,11	0,00	0,11	0,11	0,00	0,00	0,00
CO <sub>2</sub>	1,39	2,78	0,00	2,78	2,78	2,90	2,90	2,92
H <sub>2</sub>	10,08	11,47	0,00	11,47	11,47	10,86	10,86	1,87
O <sub>2</sub>	0,00	0,00	0,36	0,36	0,36	0,00	0,00	0,00
N <sub>2</sub>	0,00	0,00	1,35	1,35	1,35	1,35	1,35	0,00
T	360	220	60	207	180	180	70	70

Name	KAT-IN	KAT-OUT	CC-IN	CC-OUT	FLUE	H2O-OUT	H2O-REFO	STEAM
von	AIR-SPLI	BZ	WU:C	CC	CONDENS	H2O-SPLI	H2O-SPLI	WU:VP
zu	BZ	M3	CC	WU:C			WU:VP	M1
$\dot{n}$	66,91	75,40	15,06	14,13	79,28	1,41	8,83	8,83
$\dot{m}$	1907,48	2010,49	408,20	408,20	2234,09	25,46	159,13	159,13
CH <sub>4</sub>	0,00	0,00	0,38	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
H <sub>2</sub> O	2,14	13,80	1,44	4,06	7,61	1,41	8,83	8,83
CO <sub>2</sub>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CO <sub>2</sub>	0,02	0,00	2,92	3,29	3,29	0,00	0,00	0,00
H <sub>2</sub>	0,00	0,00	1,87	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
O <sub>2</sub>	13,57	9,07	1,77	0,09	9,16	0,00	0,00	0,00
N <sub>2</sub>	51,18	52,53	6,69	6,69	59,22	0,00	0,00	0,00
T	60	70	547	660	45	45	45	114



**Tabelle C.5: Stoffstromliste für den SMR-NTBZ-Prozess mit erhöhter Brennerleistung.**

Name		CH4	CH4:WARM	AIR	AIR-WARM	REF-MIX	REF-IN	REF-OUT
von	zu	WU:CH4	WU:CH4 M1	WU:LUFT	WU:LUFT AIR-SPLI	M1 WU:R	WU:R REF	REF WU:R
$\dot{n}$	mol h <sup>-1</sup>	3,28	3,28	80,75	80,75	12,14	12,14	17,95
$\dot{m}$	g h <sup>-1</sup>	52,64	52,64	2301,93	2301,93	212,22	212,22	212,22
CH <sub>4</sub>	mol h <sup>-1</sup>	3,28	3,28	0,00	0,00	3,28	3,28	0,38
H <sub>2</sub> O	mol h <sup>-1</sup>	0,00	0,00	2,58	2,58	8,86	8,86	4,56
CO <sub>2</sub>	mol h <sup>-1</sup>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,51
CO <sub>2</sub>	mol h <sup>-1</sup>	0,00	0,00	0,02	0,02	0,00	0,00	1,40
H <sub>2</sub>	mol h <sup>-1</sup>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	10,11
O <sub>2</sub>	mol h <sup>-1</sup>	0,00	0,00	16,38	16,38	0,00	0,00	0,00
N <sub>2</sub>	mol h <sup>-1</sup>	0,00	0,00	61,76	61,76	0,00	0,00	0,00
T	°C	25	60	25	60	98	469	650

Name	WGS-IN	WGS-OUT	AIR-SELO	MIX-SELO	SELOX-IN	SELO-OUT	AN-IN	AN-OUT
von	WU:R	WGS	AIR-SPLI	M4	WU:SELOX	SELOX	WU:BZ	BZ
zu	WGS	M4	M4	WU:SELOX	SELOX	WU:BZ	BZ	M2
$\dot{n}$	17,95	17,95	0,58	18,53	18,53	18,41	18,41	6,87
$\dot{m}$	212,22	212,22	16,58	228,80	228,80	228,80	228,80	161,04
CH <sub>4</sub>	0,38	0,38	0,00	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38
H <sub>2</sub> O	4,56	3,17	0,02	3,18	3,18	3,31	3,31	1,19
CO <sub>2</sub>	1,51	0,12	0,00	0,12	0,12	0,00	0,00	0,00
CO <sub>2</sub>	1,40	2,79	0,00	2,79	2,79	2,90	2,90	2,92
H <sub>2</sub>	10,11	11,50	0,00	11,50	11,50	11,38	11,38	2,38
O <sub>2</sub>	0,00	0,00	0,12	0,12	0,12	0,00	0,00	0,00
N <sub>2</sub>	0,00	0,00	0,44	0,44	0,44	0,44	0,44	0,00
T	360	220	60	215	180	180	70	70

Name	KAT-IN	KAT-OUT	CC-IN	CC-OUT	FLUE	H2O-OUT	H2O-REFO	STEAM
von	AIR-SPLI	BZ	WU:C	CC	CONDENS	H2O-SPLI	H2O-SPLI	WU:VP
zu	BZ	M3	CC	WU:C			WU:VP	M1
$\dot{n}$	70,11	77,15	16,93	15,74	82,83	1,20	8,86	8,86
$\dot{m}$	1998,56	2066,33	447,82	447,82	2332,99	21,58	159,58	159,58
CH <sub>4</sub>	0,00	0,00	0,38	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
H <sub>2</sub> O	2,24	13,36	1,51	4,65	7,95	1,20	8,86	8,86
CO <sub>2</sub>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CO <sub>2</sub>	0,02	0,00	2,93	3,31	3,31	0,00	0,00	0,00
H <sub>2</sub>	0,00	0,00	2,38	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
O <sub>2</sub>	14,22	9,72	2,04	0,10	9,82	0,00	0,00	0,00
N <sub>2</sub>	53,62	54,07	7,69	7,69	61,76	0,00	0,00	0,00
T	60	70	544	660	45	45	45	114

**Tabelle C.6:** Stoffstromliste für den OxSR-MTBZ-Prozess mit erhöhter Zulauftemperatur.

Name		ATR-CH4	CH4-HOT	AIR	AIR-HOT	MIX-ATR	ATR-IN	ATR-OUT
von	zu	ATR-PRET	ATR-PRET ATMIX	W:AIR	W:AIR AIR-SPLI	ATMIX W:ATR	W:ATR ATR	ATR W:ATR
$\dot{n}$	mol h <sup>-1</sup>	8,78	3,61	72,50	81,28	19,10	19,10	24,54
$\dot{m}$	g h <sup>-1</sup>	250,29	57,96	2066,80	2317,09	429,07	429,07	429,07
CH <sub>4</sub>	mol h <sup>-1</sup>	0,00	3,61	0,00	0,00	3,61	3,61	0,00
H <sub>2</sub> O	mol h <sup>-1</sup>	0,28	0,00	2,32	2,60	6,99	6,99	5,43
CO <sub>2</sub>	mol h <sup>-1</sup>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	2,10
CO <sub>2</sub>	mol h <sup>-1</sup>	0,00	0,00	0,02	0,02	0,00	0,00	1,51
H <sub>2</sub>	mol h <sup>-1</sup>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	8,77
O <sub>2</sub>	mol h <sup>-1</sup>	1,78	0,00	14,71	16,49	1,78	1,78	0,00
N <sub>2</sub>	mol h <sup>-1</sup>	6,72	0,00	55,45	62,17	6,72	6,72	6,72
T	°C	25	150	25	150	150	635	781,7373

Name	WGS-IN	WGS-OUT	AN-IN	AN-OUT	KAT-IN	KAT-OUT	AIR-BURN	MIX-BURN
von	W:ATR	ATR-WGS	WU:BZ	BZ	AIR-SPLI	BZ	AIR-SPLI	MIXER-CC
zu	ATR-WGS	WU:BZ	BZ	MIXER-CC	BZ	MIX3	MIXER-CC	BURNER
$\dot{n}$	24,54	24,54	24,54	14,60	66,42	71,87	6,08	20,69
$\dot{m}$	429,07	429,07	429,07	394,08	1893,37	1928,35	173,43	567,52
CH <sub>4</sub>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
H <sub>2</sub> O	5,43	3,44	3,44	2,46	2,13	12,08	0,19	2,65
CO <sub>2</sub>	2,10	0,11	0,11	0,11	0,00	0,00	0,00	0,11
CO <sub>2</sub>	1,51	3,50	3,50	3,52	0,02	0,00	0,00	3,52
H <sub>2</sub>	8,77	10,76	10,76	1,80	0,00	0,00	0,00	1,80
O <sub>2</sub>	0,00	0,00	0,00	0,00	13,47	8,99	1,23	1,23
N <sub>2</sub>	6,72	6,72	6,72	6,72	50,80	50,80	4,65	11,37
T	360	220	160	160	150	160	150	157

Name	BURN-OUT	BURN-COL	COND-IN	FLUE	H2O	H2O-OUT	ATR-H2O	STEAM
von	BURNER	B7	MIX3	COND	COND	H2O-SPLI	H2O-SPLI	EVAP
zu	B7	MIX3	COND		H2O-SPLI		EVAP	ATMIX
$\dot{n}$	19,73	19,73	91,60	83,04	8,56	1,86	6,71	6,71
$\dot{m}$	567,52	567,52	2495,87	2341,56	154,30	33,49	120,81	120,81
CH <sub>4</sub>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
H <sub>2</sub> O	4,46	4,46	16,53	7,97	8,56	1,86	6,71	6,71
CO <sub>2</sub>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CO <sub>2</sub>	3,64	3,64	3,64	3,64	0,00	0,00	0,00	0,00
H <sub>2</sub>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
O <sub>2</sub>	0,27	0,27	9,26	9,26	0,00	0,00	0,00	0,00
N <sub>2</sub>	11,37	11,37	62,17	62,17	0,00	0,00	0,00	0,00
T	817	160	160	45	45	45	45	150

**Tabelle C.7:** Stoffstromliste für den OxSR-MTBZ-Prozess mit erhöhter Zulauftemperatur.

Name		ATR-CH4	CH4-HOT	AIR	AIR-HOT	MIX-ATR	ATR-IN	ATR-OUT
von	zu	ATR-PRET	ATR-PRET ATMIX	W:AIR	W:AIR AIR-SPLI	ATMIX W:ATR	W:ATR ATR	ATR W:ATR
$\dot{n}$	mol h <sup>-1</sup>	7,28	3,45	72,40	79,68	18,99	18,99	24,41
$\dot{m}$	g h <sup>-1</sup>	207,62	55,41	2063,87	2271,49	411,71	411,71	411,71
CH <sub>4</sub>	mol h <sup>-1</sup>	0,00	3,45	0,00	0,00	3,45	3,45	0,00
H <sub>2</sub> O	mol h <sup>-1</sup>	0,23	0,00	2,32	2,55	8,49	8,49	6,39
CO <sub>2</sub>	mol h <sup>-1</sup>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,85
CO <sub>2</sub>	mol h <sup>-1</sup>	0,00	0,00	0,02	0,02	0,00	0,00	1,60
H <sub>2</sub>	mol h <sup>-1</sup>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	8,99
O <sub>2</sub>	mol h <sup>-1</sup>	1,48	0,00	14,69	16,16	1,48	1,48	0,00
N <sub>2</sub>	mol h <sup>-1</sup>	5,57	0,00	55,38	60,95	5,57	5,57	5,57
T	°C	25	25	25	150	315	758	770,2053

Name	WGS-IN	WGS-OUT	AN-IN	AN-OUT	KAT-IN	KAT-OUT	AIR-BURN	MIX-BURN
von	W:ATR	ATR-WGS	WU:BZ	BZ	AIR-SPLI	BZ	AIR-SPLI	MIXER-CC
zu	ATR-WGS	WU:BZ	BZ	MIXER-CC	BZ	MIX3	MIXER-CC	BURNER
$\dot{n}$	24,41	24,41	24,41	13,26	66,46	73,14	5,93	19,19
$\dot{m}$	411,71	411,71	411,71	354,70	1894,69	1951,71	169,18	523,88
CH <sub>4</sub>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
H <sub>2</sub> O	6,39	4,62	4,62	2,41	2,13	13,30	0,19	2,60
CO <sub>2</sub>	1,85	0,08	0,08	0,08	0,00	0,00	0,00	0,08
CO <sub>2</sub>	1,60	3,37	3,37	3,39	0,02	0,00	0,00	3,39
H <sub>2</sub>	8,99	10,76	10,76	1,80	0,00	0,00	0,00	1,80
O <sub>2</sub>	0,00	0,00	0,00	0,00	13,48	9,00	1,20	1,20
N <sub>2</sub>	5,57	5,57	5,57	5,57	50,84	50,84	4,54	10,11
T	360	220	160	160	45	150	150	157

Name	BURN-OUT	BURN-COL	COND-IN	FLUE	H2O	H2O-OUT	ATR-H2O	STEAM
von	BURNER	B7	MIX3	COND	COND	H2O-SPLI	H2O-SPLI	EVAP
zu	B7	MIX3	COND		H2O-SPLI		EVAP	ATMIX
$\dot{n}$	18,25	18,25	91,39	81,50	9,89	1,64	8,25	8,25
$\dot{m}$	523,88	523,88	2475,59	2297,40	178,18	29,50	148,68	148,68
CH <sub>4</sub>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
H <sub>2</sub> O	4,41	4,41	17,71	7,82	9,89	1,64	8,25	8,25
CO <sub>2</sub>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CO <sub>2</sub>	3,48	3,48	3,48	3,48	0,00	0,00	0,00	0,00
H <sub>2</sub>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
O <sub>2</sub>	0,26	0,26	9,25	9,25	0,00	0,00	0,00	0,00
N <sub>2</sub>	10,11	10,11	60,95	60,95	0,00	0,00	0,00	0,00
T	850	160	160	45	45	45	45	150

## Abbildungsverzeichnis

1.1	Weltweiter Primärenergieverbrauch 1980 bis 2016 [1] (blau) und Prognose bis 2050 [2] (orange). . . . .	1
1.2	Primärenergieverbrauch nach Energieträger im Jahr 2016. . . . .	2
1.3	Entwicklung des Strom- und Erdgaspreises für Privatkunden in Deutschland [23, 24]. . . .	4
2.1	Veranschaulichung des Minimums der freien Enthalpie ( $dG = 0$ ). Anhand einer Reaktion mit A, B als Edukten und C, D als Produkte. . . . .	11
2.2	Überführung eines Systems in den Umgebungszustand über reversible Prozesse. . . . .	16
2.3	Reversible Zustandsänderungen im Temperatur-Entropie-Diagramm. . . . .	19
2.4	Vergleich des Wirkungsgrades einer $H_2$ - $O_2$ -Brennstoffzelle mit dem einer Wärmekraftmaschine . . . . .	28
2.5	Gewinnung der Exergie eines Methan-Luft Systems . . . . .	29
2.6	Energiewandlungskette von einem Kraftwerk und einer Brennstoffzelle. . . . .	30
2.7	Funktionsprinzip einer PEM Brennstoffzelle. . . . .	31
2.8	Blockdiagramm einer Brennstoffzelle: die im Wasserstoffstrom gebundene chemische Energie wird direkt in elektrische Leistung und Abwärme gewandelt. . . . .	32
2.9	Globale Wasserstoffproduktion 1978 - 2014. . . . .	35
2.10	Aufteilung der Rohstoffe für die Wasserstoffproduktion im Jahre 2012 nach [91]. Der Rohstoff für die Elektrolyse ist Wasser. . . . .	36
2.11	Verfahrensvarianten der Reformierung von Kohlenwasserstoffen. . . . .	37
2.12	Wärmetönung und Wasserstoffausbeute in Reformierungssystemen. . . . .	38
2.13	Ternäres Gleichgewichtsdiagramm für das System C-H-O. . . . .	40
2.14	Einfluss des Druckes und der Temperatur auf die Gleichgewichtslage der Wasserdampfreformierung von Methan. . . . .	42
2.15	Gleichgewichtszusammensetzung der Methan-Dampfreformierung bei 1 bar und einem S/C-Verhältnis von 3. . . . .	42
2.16	Einfluss des S/C-Verhältnisses und der Temperatur auf die Gleichgewichtslage der Wasserdampfreformierung von Methan. . . . .	43
2.17	Tubularer Wasserdampf reformer von Topsøe. Schnitt durch die Brennkammer mit seitlich angebrachten Brennern. In der Mitte verläuft das Reformerrohr.[113] . . . . .	44
2.18	Katalysatoren für die Wasserdampf reformierung. Typische Dimensionen sind $20 \times 13$ mm (Durchmesser $\times$ Höhe). [132] . . . . .	45
2.19	Wärmetransportwiderstände (b) in einem konventionellen Wasserdampf reformer (a) aus Zalc und Löffler [136]. . . . .	46
2.20	Gleichgewichtszusammensetzung der partiellen Oxidation von Methan bei 1 bar und einem A/C-Verhältnis von 2,85 ( $S/C$ -Verhältnis = 0) (Eigene Darstellung nach eigenen Berechnungen. Ähnliche Abbildungen in [97, 148, 149].) . . . . .	48
2.21	Gleichgewichtszusammensetzung einer teilweise oxidativ unterstützten Dampf reformierung mit zusätzlichem Wärmebedarf. (Eigene Darstellung nach eigenen Berechnungen. Konzept entnommen aus [162].) . . . . .	51

2.22 Gleichgewichtszusammensetzung der oxidativen Dampfreformierung über der Temperatur bei $S/C = 1,5$ und 1 bar. Oben: Reaktoreintrittstemperatur 25 °C. Unten: Reaktoreintrittstemperatur 100 °C. . . . .	52
2.23 Vereinfachte Verschaltung der Reformierungsreaktoren. . . . .	53
2.24 Gleichgewichtszusammensetzung der Wassergas-Shift-Reaktion bei 1 bar für unterschiedliche Eintrittszusammensetzungen. 1. Typisches Reformat eines SMR-Reaktors. 2. Erhöhtes $S/CO$ -Verhältnis. 3. Erhöhtes $S/CO$ -Verhältnis mit vorheriger $CO_2$ Abscheidung. . . . .	55
2.25 Verschaltung der Wassergas-Shift-Reaktoren mit Hochtemperaturstufe, Zwischenkühlung und Niedertemperaturstufe . . . . .	56
2.26 „Gleichgewichtszusammensetzung“ der selektiven Oxidation bei unterschiedlichen Temperaturen aufgetragen über dem $O_2/CO$ -Verhältnis. (Eigene Darstellung nach eigenen Berechnungen.) . . . . .	59
2.27 Darstellung eines konventionellen Platten-Mikroreaktor. . . . .	65
2.28 Wärmedurchgang in einer Reaktorwand. . . . .	66
3.1 Vereinfachtes Grundfließbild des KWK-Prozesses bestehend aus Methan-Dampfreformierung und Mitteltemperatur-Brennstoffzelle. . . . .	67
3.2 Vereinfachtes Grundfließbild des KWK-Prozesses bestehend aus Methan-Dampfreformierung und Niedrigtemperatur-Brennstoffzelle. . . . .	70
3.3 Vereinfachtes Grundfließbild des KWK-Prozesses bestehend aus Oxidativer Dampfreformierung und Mitteltemperatur-Brennstoffzelle. . . . .	71
3.4 Verfahrenstechnisches Fließbild des KWK-Prozesses bestehend aus Methan-Dampfreformierung und Mitteltemperatur-Brennstoffzelle. . . . .	80
3.5 Wärmestromsummenkurven für den SMR-MT-Prozess mit Mindestkühlbedarf. Kein Pinch-Punkt vorhanden. . . . .	83
3.6 Wärmeübertragernetzwerk des KWK-Prozesses bestehend aus Methan-Dampfreformierung und Mitteltemperatur-Brennstoffzelle. . . . .	84
3.7 Globale Exergiebilanz des SMR-MTBZ-Prozesses. . . . .	85
3.8 Exergie-Sankey-Diagramm des KWK-Prozesses bestehend aus Methan-Dampfreformierung und Mitteltemperatur-Brennstoffzelle. . . . .	87
3.9 Vergleich der Verbundkurven des SMR-MTBZ-Prozesses mit $\lambda_{s/c} = 4,0$ und dem Basisszenario. . . . .	88
3.10 Vergleich der Verbundkurven des SMR-MTBZ-Prozesses mit erhöhter Reformierungstemperatur und dem Basisszenario. . . . .	89
3.11 Vergleich der Verbundkurven des SMR-MTBZ-Prozesses bei Reduktion des Brennstoffzellen Wirkungsgrades um 5 %. . . . .	91
3.12 Verfahrenstechnisches Fließbild des KWK-Prozesses mit Methan-Dampfreformierung und Niedrigtemperatur-Brennstoffzelle. . . . .	92
3.13 Wärmestromsummenkurven für den SMR-NT-Prozess mit Mindestkühlbedarf, Heizbedarf und Pinch-Punkt. . . . .	94
3.14 Wärmestromsummenkurven für den SMR-NT-Prozess mit erhöhter Brennerleistung. . . . .	95

3.15 Wärmestromsummenkurven für den SMR-NT-Prozess mit hohem Wasserstoffumsatz im SelOx-Reaktor. . . . .	96
3.16 Wärmeübertragernetzwerk des KWK-Prozesses bestehend aus Methan-Dampfreformierung und Niedrigtemperatur-Brennstoffzelle mit erhöhter Heizleistung des SelOx-Reaktors (NT-Basisszenario). . . . .	96
3.17 Exergie-Sankey-Diagramm des KWK-Prozesses bestehend aus Methan-Dampfreformierung und Niedrigtemperatur-Brennstoffzelle. . . . .	99
3.18 Verfahrenstechnisches Fließbild des KWK-Prozesses bestehend aus Oxidativer Dampfreformierung und Mitteltemperatur-Brennstoffzelle. . . . .	101
3.19 Wärmeübertragernetzwerk des KWK-Prozesses bestehend aus oxidativer Dampfreformierung und Mitteltemperatur-Brennstoffzelle. . . . .	102
3.20 Wärmestromsummenkurven für das Basisszenario des OxSR-MT-Prozesses. . . . .	104
3.21 Wärmeübertragernetzwerk des KWK-Prozesses bestehend aus oxidativer Dampfreformierung und Mitteltemperatur-Brennstoffzelle mit erhöhter Zulauf-Temperatur. . . . .	104
3.22 Wärmestromsummenkurven für den OxSR-MT-Prozess mit erhöhter Zulauf-Temperatur. . . . .	105
3.23 Exergie-Sankey-Diagramm des KWK-Prozesses bestehend aus oxidativer Dampfreformierung und Mitteltemperatur-Brennstoffzelle. . . . .	106
3.24 Vergleich der Wärmestromsummenkurven aller Prozessvarianten. . . . .	109
3.25 Vergleich des elektrischen, thermischen und des gesamten exergetischen Wirkungsgrades, sowie der Anzahl Prozesseinheiten, der untersuchten Verfahren. . . . .	109
3.26 Vergleich der Wärmestromsummenkurven aller Prozessvarianten. . . . .	110
3.27 Marktübersicht: Brennstoffzellenheizgeräte. . . . .	111
4.1 CAD-Modell des Mikro-Reformers mit Berechnungsgebiet. In den Rohren strömt ein Brennstoff-Luft-Gemisch und im Mantel der zur reformierende Gasstrom. . . . .	122
4.2 Schnitt durch das Berechnungsgebiet des Mikro-Reformers. . . . .	123
4.3 Stoffmengenverteilung im Mikroreaktors. . . . .	125
4.4 Temperaturverteilung im Mikroreaktor. . . . .	126
4.5 Schnitt A-A aus Abbildung 4.4. . . . .	126
4.6 Wärmedurchgang eines Rohres im Mikroreaktor. . . . .	127
4.7 Stoffmengenanteil entlang der Längsachse des Mikroreaktors. . . . .	128
4.8 Stoffmengenverteilung im Mikroreaktor mit runder Mantelgeometrie. . . . .	128
4.9 Durch Randgängigkeit verarmt der Reaktor im Inneren an Edukt. . . . .	129
4.10 Zentraler Gleichstrom-Reaktor verschaltet mit zwei Wärmeübertragern. . . . .	130
4.11 Gegenstromkonzept verringert Verschaltungsaufwand. . . . .	130
4.12 Im Reaktor integrierte Wärmeübertrager minimieren Wärmeverluste und Aufwand. . . . .	130
4.13 Berechnungsgebiet des erweiterten Mikroreaktors. . . . .	132
4.14 Temperaturfeld im erweiterten Mikroreaktor. . . . .	133
4.15 Temperatur entlang der Längsachse im erweiterten Mikroreaktor. . . . .	134
4.16 Stoffmengenverteilung im erweiterten Mikroreaktor. . . . .	134
4.17 Stoffmengenanteil entlang der Längsachse des erweiterten Mikroreaktors. . . . .	135
4.18 CAD-Modell des Mikrokanal-Versuchsstandes. . . . .	139

4.19	Berechnungsgebiet des Mikrokanal-Modells. . . . .	140
4.20	Temperaturfeld des Mikrokanal-Modells im Heizbetrieb. . . . .	141
4.21	Temperaturverlauf im Mikrokanal-Reaktor entlang der Längsachse. . . . .	142
4.22	Geschwindigkeitsfeld im Mikrokanal-Reaktor. . . . .	143
4.23	Graetz-Zahl im Mikrokanal-Reaktor. . . . .	144
4.24	Verifizierung der Implementierung der Xu und Froment-Kinetik. . . . .	145
5.1	Fließbild des Mikrokanal-Versuchsstandes für Oxidationskatalysatoren. . . . .	146
5.2	Versuchsaufbau für die Vermessung von Oxidationskatalysatoren. . . . .	147
5.3	Reaktor mit Mikrokanal und austauschbarem Katalysatorträgerrohr. . . . .	148
5.4	Screenshot der Messdatenerfassungssoftware. . . . .	150
5.5	Prinzipieller Ablauf der Katalysatorsynthese. . . . .	151
5.6	REM-Aufnahme der Oberfläche einer durch SLM gefertigten Geometrieprobe. . . . .	152
5.7	Katalysatorträgerschicht auf Probenröhrchen. . . . .	153
5.8	Katalysatorträgerrohre beschichtet mit unterschiedlichen Oxidationskatalysatoren. . . . .	154
5.9	Katalysatorträgerrohre beschichtet mit unterschiedlichen Reformierungskatalysatoren. . . . .	154
5.10	Porenvolumen der Aluminiumoxid-Trägerschichten über dem Porenradius. . . . .	155
5.11	Validierung des Modells Mikrokanal-Reaktors. . . . .	157
5.12	Katalytische Oxidation von Wasserstoff im Mikrokanal. . . . .	158
5.13	Katalytische Oxidation von Methan im Mikrokanal. . . . .	160
5.14	Katalytische Oxidation eines Wasserstoff-Methan-Gemisches im Mikrokanal. . . . .	162
5.15	Katalysatorbelastungsdiagramm der Reformierung von Methan . . . . .	163
6.1	Durch selektives Laserschmelzen gefertigter Mikroreaktor mit Mantel. . . . .	166
A.1	Gleichgewichtszusammensetzung der oxidativen Dampfreformierung über der Temperatur bei 1 bar. Reaktoreintrittstemperatur entspricht jeweils der Gleichgewichtstemperatur (Abszisse). Oben: $S/C = 1,5$ . Unten: $S/C = 2,0$ . . . . .	193
A.2	Abkühlung eines Gasgemisches mit Wasserdampfanteil. Der Beginn der Teilkondensation liegt deutlich unterhalb des Taupunktes des Reinstoffes. . . . .	194
A.3	Wärmeübertragernetzwerk des KWK-Prozesses bestehend aus Methan-Dampfreformierung und Niedrigtemperatur-Brennstoffzelle mit erhöhter Heizleistung des Brenners. . . . .	194
A.4	Schnitt durch den Reaktor. . . . .	195
A.5	Durch selektives Laserschmelzen gefertigter Mikrowärmeübertrager V1 mit Mantel. Konstruiert von Christmann [388]. . . . .	199
A.6	Durch selektives Laserschmelzen gefertigter Mikrowärmeübertrager V2 mit Mantel. Konstruiert von Christmann [388]. . . . .	199
B.1	Prozess mit Methan-Dampfreformierung und Mitteltemperatur-Brennstoffzelle. . . . .	200
B.2	Prozess mit Methan-Dampfreformierung und Niedrigtemperatur-Brennstoffzelle. . . . .	201
B.3	Prozess mit oxidativer Dampfreformierung und Mitteltemperatur-Brennstoffzelle. . . . .	202



---

## Tabellenverzeichnis

---

2.1	Systemparameter des Umgebungsmodells. . . . .	20
2.2	Vergleich des Brennwertes, des Heizwertes und der Exergie verschiedener Stoffe. . . . .	25
2.3	Brennstoffzellenbauarten und Vergleich einiger Konstruktions- und Betriebsparameter [50].	32
2.4	Vergleich der gravimetrischen und volumetrischen Energiedichte von Energieträgern. . . .	34
2.5	Preise verschiedener katalytisch aktiver Metalle je Gramm sowie ihre relative Aktivität für die Methan-Wasserdampfpreformierung. . . . .	45
2.6	Vergleich der Kohlenwasserstoffpreformierungsverfahren. . . . .	54
2.7	Ergebnisse experimenteller Untersuchungen der selektiven Oxidation von Kohlenstoffmonoxid. . . . .	58
3.1	Annahmen & Parameter des Methan-Wasserdampfreformers . . . . .	73
3.2	Annahmen & Parameter des Wassergas-Shift-Reaktors . . . . .	73
3.3	Annahmen & Parameter der Mitteltemperatur- und Niedrigtemperatur-Brennstoffzelle. . .	75
3.4	Annahmen & Parameter des katalytischen Brenners. . . . .	76
3.5	Annahmen & Parameter des katalytischen Brenners. . . . .	76
3.6	Annahmen & Parameter des Kondensators. . . . .	77
3.7	Annahmen & Parameter des Oxidativen Dampfreformers. . . . .	77
3.8	Annahmen & Parameter des selektiven Oxidation Reaktors . . . . .	78
3.9	Apparateliste für die SMR-MTBZ Prozessvariante (Abbildung 3.4). . . . .	80
3.10	Parameter für das Basisszenario des SMR-MTBZ-Verfahrens. . . . .	81
3.11	Stoffmengenströme der Edukte und Produkte für den KWK-Prozess bestehend aus Methan-Dampfpreformierung und Mitteltemperatur-Brennstoffzelle. . . . .	82
3.12	Heizleistung & Exergieverlust der einzelnen Prozesseinheiten des SMR-MTBZ-Prozesses. .	85
3.13	Vergleich der elektrischen Wirkungsgrade mit unterschiedlicher Basis. . . . .	86
3.14	Heizleistung und Exergieverlust der einzelnen Prozesseinheiten des SMR-MTBZ-Prozesses bei 800 °C. . . . .	90
3.15	Vergleich der globalen Exergiebilanz der Parametervariationen des SMR-MTBZ-Prozesses mit dem Basisszenario. . . . .	91
3.16	Apparateliste für die SMR-NTBZ Prozessvariante (Abbildung 3.12). . . . .	93
3.17	Parameter für das Basisszenario des SMR-NTBZ-Verfahrens. . . . .	93
3.18	Exotherme Reaktoren des SMR-NTBZ-Prozesses. . . . .	95
3.19	Heizleistung und Exergieverluste aller Prozesseinheiten des SMR-NTBZ-Prozesses mit zusätzlicher Heizleistung über den CaTOx- oder den SeLOx-Reaktor. . . . .	98
3.20	Vergleich der globalen Exergiebilanz, sowie der Wirkungsgrade der Varianten des SMR-NTBZ-Prozesses. . . . .	98
3.21	Apparateliste für die OxSR-MTBZ Prozessvariante (Abbildung 3.18). . . . .	100
3.22	Parameter für das Basisszenario des OxSR-MTBZ-Verfahrens. . . . .	102
3.23	Stoffmengenströme der Edukte und Produkte für den KWK-Prozess bestehend aus oxidativer Dampfpreformierung und Mitteltemperatur-Brennstoffzelle. . . . .	103
3.24	Parameter für das OxSR-MTBZ-Verfahren mit maximaler Zulauf-Vorwärmung. . . . .	104
3.25	Heizleistung und Exergieverluste aller Prozesseinheiten der OxSR-MTBZ-Prozessvarianten.	107



3.26 Globale Exergiebilanz und Wirkungsgrade der Varianten des OxSR-MT-Prozesses. . . . .	108
4.1 Parameter für die Beschreibung der Kinetik der Wasserdampfreformierung von Methan nach Xu und Froment[168]. . . . .	117
4.2 Geometrische Maße des Mikroreaktors. . . . .	123
4.3 Eingangswerte für den Mikroreaktor. . . . .	124
4.4 Stoffdaten für den Mikroreaktor. . . . .	124
4.5 Geometrische Maße des erweiterten Mikroreaktors. . . . .	131
4.6 Stoffdaten für den erweiterten Mikroreaktor. . . . .	131
4.7 Eingangswerte für den erweiterten Mikroreaktor. . . . .	132
4.8 Geometrische Maße der Berechnungsdomäne des Mikrokanalreaktors. . . . .	138
4.9 Stoffdaten für den Mikrokanal-Versuchsstand. . . . .	140
5.1 Zur Fertigung des Reaktors verwendete Werkstoffe. . . . .	148
5.2 Geräteliste des Versuchsstandes. . . . .	149
5.3 Rezeptur für die Aluminiumoxid-Trägerschicht nach Germani u. a. [381]. . . . .	152
5.4 Porosität mit mittlerer Porenradius der Aluminiumoxid-Trägerschicht. . . . .	155
6.1 Kosten eines Mikroreaktors aus Kleinserienproduktion (200 Einheiten). . . . .	167
A.1 Chemikalienliste . . . . .	196
A.2 Parameterwerte für die Berechnung der Transporteigenschaften idealer Gase. . . . .	198
A.3 Parameterwerte für die Berechnung der Transporteigenschaften idealer Gase. . . . .	198
C.1 Stoffstromliste für das Basisszenario des SMR-MTBZ-Prozesses. . . . .	203
C.2 Stoffstromliste für den SMR-MTBZ-Prozess mit $S/C$ -Verhältnis von 4,0. . . . .	204
C.3 Stoffstromliste für den SMR-MTBZ-Prozess mit einer Reformierungstemperatur von 800 °C. . . . .	205
C.4 Stoffstromliste für den SMR-MTBZ-Prozess mit erhöhter SelOx-Heizleistung. . . . .	206
C.5 Stoffstromliste für den SMR-MTBZ-Prozess mit erhöhter Brennerleistung. . . . .	207
C.6 Stoffstromliste für den OxSR-MTBZ-Prozess mit erhöhter Zulauftemperatur. . . . .	208
C.7 Stoffstromliste für den OxSR-MTBZ-Prozess mit erhöhter Zulauftemperatur. . . . .	209

---

## Reaktionsverzeichnis

---

Reaktion [2.1]: Wasserstoff-Oxidation (vereinfachte Darstellung) . . . . .	31
Reaktion [2.2]: Kohlenstoffmonoxidadsorption auf Platin . . . . .	33
Reaktion [2.3]: Wasserstoff-Oxidation . . . . .	34
Reaktion [2.4]: Allgemeine Reaktionsgleichung der Reformierung von Methan . . . . .	38
Reaktion [2.5]: Methan-Wasserdampfreformierung . . . . .	41
Reaktion [2.6]: Wassergas-Shift . . . . .	41
Reaktion [2.7]: GlobaleMethan-Wasserdampfreformierung . . . . .	41
Reaktion [2.8]: Methan-Wasserdampfreformierung (Wasser flüssig) . . . . .	41
Reaktion [2.9]: Partielle Oxidation . . . . .	47
Reaktion [2.10]: Methan-Oxidation I . . . . .	47
Reaktion [2.11]: Methan-Oxidation II . . . . .	47
Reaktion [2.12]: Kohlenstoffmonoxid-Oxidation . . . . .	47
Reaktion [2.13]: Wasserstoff-Oxidation . . . . .	47
Reaktion [2.14]: Methan-Dampf-Reformierung . . . . .	47
Reaktion [2.15]: Methan-Kohlenstoff-Reformierung . . . . .	47
Reaktion [2.16]: Wassergas-Shift . . . . .	47
Reaktion [2.17]: Kohlenstoffmonoxid-Reduktion . . . . .	47
Reaktion [2.18]: Methan-Dekomposition . . . . .	47
Reaktion [2.19]: Boudouard-Gleichgewicht . . . . .	47
Reaktion [2.20]: Wassergas-Shift . . . . .	54
Reaktion [2.21]: Kohlenstoffmonoxid-Methanisierung . . . . .	57
Reaktion [2.22]: Kohlenstoffdioxid-Methanisierung . . . . .	57
Reaktion [2.23]: Kohlenstoffmonoxid-Oxidation . . . . .	58
Reaktion [2.24]: Wasserstoff-Oxidation . . . . .	58
Reaktion [2.25]: Methan-Oxidation . . . . .	60
Reaktion [2.26]: Kohlenstoffmonoxid-Oxidation . . . . .	60
Reaktion [2.27]: Wasserstoff-Oxidation . . . . .	60
Reaktion [3.1]: Verdampfung . . . . .	72
Reaktion [3.2]: Methan-Wasserdampfreformierung . . . . .	72
Reaktion [3.3]: Wassergas-Shift . . . . .	72
Reaktion [3.4]: Wassergas-Shift . . . . .	73
Reaktion [3.5]: Wasserstoff-Oxidation . . . . .	74
Reaktion [3.6]: Methan-Oxidation . . . . .	75
Reaktion [3.7]: Wasserstoff-Oxidation . . . . .	75
Reaktion [3.8]: Kohlenstoffmonoxid-Oxidation . . . . .	75
Reaktion [3.9]: Kohlenstoffmonoxid-Oxidation . . . . .	78
Reaktion [5.1]: Thermisches Cracken von Methan . . . . .	163

## Abkürzungsverzeichnis

### Abkürzungen

ATR	Autotherme Reformierung
CaPOx	Katalytische partielle Oxidation
CaTOx	Katalytischer Total Oxidator
DOE	Department of Energy
HT PEMFC	Niedrigtemperatur-Brennstoffzelle (Nafion Basis)
HTS	Hochtemperatur Wassergas-Shift
KWK	Kraft-Wärme-Kopplung
NT PEMFC	Mitteltemperatur-Brennstoffzelle ( $H_3PO_4$ , PBI Basis)
NTS	Niedertemperatur Wassergas-Shift
OxSR	Oxidative Dampfreformierung
POx	Partielle Oxidation
SelOx	Selektive Oxidation
SMR	Methan-Dampfreformierung
SR	Dampfreformierung

### Indizes

( <i>fl</i> )	flüssig
( <i>g</i> )	gasförmig
diss	dissipativ
ir	irreversible
rev	reversible
$\ominus$	Standardzustand
<i>i</i>	Spezies <i>i</i>
<i>u</i>	Umgebung
vp	Verdampfung

### Symbole

$\alpha$	Wärmeübergangskoeffizient	$[W m^{-2} K^{-1}]$
$\Delta E$	Potentialdifferenz	$[V]$
$\Delta_f H^\ominus$	Standard Bildungsenthalpie	$[J mol^{-1}]$
$\Delta_r H_{298}^\ominus$	Standard Reaktionsenthalpie bei 298 K	$[J mol^{-1}]$
$\Delta_r G$	Freie Reaktionsenthalpie	$[J mol^{-1}]$
$\Delta_f G_i^\ominus$	Molare freie Bildungsenthalpie der Spezies <i>i</i>	$[J mol^{-1}]$
$\eta$	dynamische Viskosität	$[Pa s]$
$\gamma_i$	Aktivitätskoeffizient der Spezies <i>i</i>	$[-]$
$\kappa$	Permeabilität	$[m^2]$
$\lambda$	Wärmeleitfähigkeit	$[W s^{-1} K^{-1}]$
$\lambda_{Lamé}$	erste Lamé-Konstante	$[N mm^{-2}]$

$\mathcal{A}_r$	Affinität	[J mol <sup>-1</sup> ]
$\mu_i$	Chemisches Potential der Spezies $i$	[J mol <sup>-1</sup> ]
$\nu_i$	Stöchiometrischer Koeffizient	[—]
$\omega_i$	Massenanteil der Spezies $i$	[—]
$\rho$	Dichte	[kg m <sup>3</sup> ]
$\sigma$	Quellterm	[variabel]
$\tau$	Tortuosität	[—]
$\varepsilon$	Porosität	[—]
$\vec{\tau}$	Spannungstensor	[N mm <sup>-2</sup> ]
$\vec{I}$	Einheitsvektor	[—]
$\xi_R$	Umsatzvariable der Reaktion $R$	[mol]
$A$	Oberfläche	[m <sup>2</sup> ]
$a$	Temperaturleitfähigkeit	[m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> ]
$A/C$	Luft-zu-Kohlenstoffverhältnis	[—]
$a_i$	Aktivität der Spezies $i$	[—]
$c_p$	Wärmekapazität (isobar)	[J kg <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]
$d_{\text{Pore}}$	Mittlerer Porendurchmesser	[m]
$D_i^K$	Knudsen-Diffusionskoeffizient	[m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> ]
$D_i^m$	Mischungs-abhängiger Diffusionskoeffizient	[m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> ]
$Ex$	Exergie	[J]
$Ex_{\text{ch}}$	Chemische Exergie	[J]
$Ex_{\text{st}}$	Stoffliche Exergie	[J]
$F$	Faraday-Konstante	[96 485 A s mol <sup>-1</sup> ]
$f$	Volumenkraftdichte	[N m <sup>-3</sup> ]
$F/W$	Katalysatorbelastung	[mol g <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> ]
$G$	Freie Enthalpie	[J]
$H$	Enthalpie	[J]
$H_i$	Heizwert	[J mol <sup>-1</sup> ]
$H_s$	Brennwert	[J mol <sup>-1</sup> ]
$J_i$	Transportstrom	[variabel]
$K^\ominus$	Standardgleichgewichtskonstante	[—]
$M_n$	Mittlere Molare Masse	[g mol <sup>-1</sup> ]
$n$	Stoffmenge	[mol]
$O_2/C$	Sauerstoff-zu-Kohlenstoffverhältnis	[—]
$p$	Druck	[Pa]
$P_{\text{el}}$	Elektrische Leistung	[W]
$p_i$	Partial Druck der Spezies $i$	[Pa]
$p_{vp}$	Dampfdruck	[Pa]

---

$Q_{el}$	Elektrische Ladung	[C]
$R$	Ideale Gaskonstante	[8,314 J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]
$S$	Entropie	[J K <sup>-1</sup> ]
$S/C$	Wasser-zu-Kohlenstoffverhältnis	[—]
$S_i$	Selektivität der Spezies $i$	[—]
$s_i$	Molare Entropie der Spezies $i$	[J mol <sup>-1</sup> ]
$T$	Temperatur	[K]
$t$	Zeit	[s]
$U$	Innere Energie	[J]
$u$	Strömungsgeschwindigkeit	[m s <sup>-1</sup> ]
$U_{el}$	Elektrische Spannung	[V]
$V$	Volumen	[m <sup>3</sup> ]
$v_i$	Molares Volumen der Spezies $i$	[m <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> ]
$W$	Arbeit	[J]
$X_i$	Umsatz der Spezies $i$	[—]
$z_e$	Ladungsdichte	[C m <sup>-3</sup> ]